

ion c. petrea · livia maria ionescu

# fizica elastomerilor reologie



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMINTULUI

*Prof. dr.* ION C. PETREA      •      *Lector. dr.* LIVIA MARIA IONESCU

# fizica elastomerilor reologie



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ  
București



## Prefață

Cursul de specialitate predat studenților din anul V, în cadrul specializării de fizica polimerilor, își găsește sub formă și în volumul de față o anumită concretizare, determinată de programele analitice semestriale, corespunzătoare celor două părți reunite în planul de învățământ al facultății sub titlul de *Fizica elastomerilor. Reologie*.

Atât fizica elastomerilor, cât și reologia polimerilor, ca discipline autonome constituite în aria de preocupări regăsite curent sub denumirea generică *Polymer Science and Engineering* ating, în prezent, dimensiuni comparabile cu acelea ale unor remarcabile volume tematice, cum sînt: *Principles of Polymer Chemistry* (P. J. Flory, 1953), *Viscoelastic Properties of Polymers* (J. D. Ferry, 1961), *Physical Properties of Polymers* (F. Bueche, 1962), *Struktura i mehanicheskie svoistva polimeroi* (V. E. Guli, V. N. Kuleznev, 1972), *Mechanics of Polymers* (R. G. C. Arridge, 1975) etc.

Autorii au în vedere atât cerințele actuale de informare sistematică interdisciplinară, cât și lipsa din literatura de specialitate a unor lucrări cu extensia și profilul presupuse azi de direcțiile de cercetare aplicativă, vizînd cuprinzător elastomerii sau/și reologia polimerilor. Se ține seama în acest context și de cerința de a aduce la zi documentarea inițiată cu ani în urmă prin publicarea unor lucrări ca: *The Physics of Rubber Elasticity* (L. R. G. Treloar, 1958), *The Rheology of Elastomers* (P. Mason, N. Wookey, 1958), *Rheology of Polymers* (E. T. Severs, 1962) și alte cîteva, în parte, utile încă.

Fizica elastomerilor se asociază și se întrepătrunde cu reologia materialelor macromoleculare atât prin modalitățile de abordare a mecanismelor de constituție și structură, cât și prin relațiile dintre proprietăți și structură. Majoritatea conceptelor și reprezentărilor utilizate pentru dezvoltarea și consolidarea teoriilor cinetico-structurale, ea și pentru elucidarea interdependențelor fizico-chimice și ale implicațiilor tehnologice sînt comune fizicii elastomerilor și reologiei.

În prima parte sînt cuprinse cele mai semnificative teorii și aproximații referitoare la particularitățile de structură, configurație și conformație macromoleculară, insistîndu-se asupra acelor probleme care nu au fost tratate în cursul tipărit de *Structura polimerilor* (I. C. Petrea, 1971). Se alocă un spațiu introductiv informației de interes faptic privind evoluția descoperirilor istorice în domeniul cercetării științifice și al tehnologiilor materialelor macromoleculare, în general, al elastomerilor, în special.

Din multitudinea problemelor abordate, teoretic și experimental, au fost selectate grupat, pe capitole și paragrafe, preocupările soldate cu rezultate concludente în perspectiva imediată a cercetării de dezvoltare proprie fizicii elastomerilor și tehnologiilor de obținere, prelucrare și utilizare a cauciucului sintetic.

Reprezentările aferente structurilor și conformațiilor de lanț, cărora li se asociază modele și mecanisme de constituție sterică și de interacțiune, au la bază noțiuni și definiții care presupun o terminologie internațională relativ consacrată. Inconsecvența terminologică, frecvent constatată în literatura de specialitate, constituie un handicap pentru neinițiați, dar înlăturarea ei nu trebuie să promoveze, artificial și monoton, o standardizare stereotipă, internațională și autohtonă în același timp.

Autorii consideră de datoria lor să semnaleze și să sublinieze genul proxim noțional prin termeni sau denumiri adecvate contextului și noto-

## Cuprins

Lista de simboluri . . . . .	8	3.2.1. Macrolanțul din rotameri liberi . . . . .	58
<b>PARTEA ÎNTII</b>		3.2.2. Distanța <i>r<sub>ij</sub></i> dintre două unități carecare . . . . .	61
<b>FIZICA ELASTOMERILOR</b>		3.2.3. Raza de rotație a macromoleculi . . . . .	61
<i>Capitolul I</i>		3.2.4. Momentele de distribuție . . . . .	63
Introducere . . . . .	11	3.2.5. Raportul caracteristic . . . . .	63
1.1. Scurt istoric al dezvoltării cunoșterii polimerilor . . . . .	11	3.3. Alte caracteristici și aproximări ale lanțului real . . . . .	64
1.2. Din istoria cauciucului . . . . .	14	3.3.1. Modelul rotamerului frânat . . . . .	64
1.3. Date preliminare în sinteza cauciucului . . . . .	16	3.3.2. Lanțul cu împiedicare simetrică a rotamerilor . . . . .	69
<i>Capitolul II</i>		3.3.3. Rotameri diametrici . . . . .	73
Structura elastomerilor . . . . .	20	3.3.4. Implicații și consecințe ale izomeriei rotaționale . . . . .	75
2.1. Structuri reprezentative, modele și caracteristici . . . . .	20	3.4. Matricea corelării legăturilor reale . . . . .	78
2.1.1. Descrierea sumară a citorva caracteristici . . . . .	23	3.4.1. Generalizarea corelării matriceale . . . . .	80
2.1.2. Polibutadien-stirenul . . . . .	23	3.4.2. Aditivitatea energiilor de conformație a legăturilor . . . . .	82
2.1.3. Cauciucurile acrilice . . . . .	26	3.4.3. Potențiale de rotație simetrice și independente . . . . .	84
2.1.4. Cauciucurile butadien-nitrilice . . . . .	27	3.4.4. Diverse interdependențe ale legăturilor de lanț și ponderile lor statistice . . . . .	85
2.1.5. Alți elastomeri sintetici . . . . .	28	3.4.5. Matricele ponderilor statistice pentru legături interdependente . . . . .	89
2.2. Macromolecula — flexibilitatea și factorii ei sterici . . . . .	36	<i>Capitolul IV</i>	
2.2.1. Tipuri de izomeri și secvențe . . . . .	39	Teoria fenomenologică a elasticității polimerilor înalt elastici . . . . .	
2.2.2. Rotația internă . . . . .	42	4.1. Reprezentări fenomenologice . . . . .	
2.2.3. Asocieri macromoleculare și efecte de volum . . . . .	47	4.1.1. Originea elasticității înalte . . . . .	
<i>Capitolul III</i>		4.1.2. Elasticitatea înaltă . . . . .	
Mecanica statistică a macromoleculilor. Concepte și legități de bază . . . . .	53	4.2. Particularități și legități în deformabilitatea elastomerilor . . . . .	
3.1. Elemente de statistică conformațională . . . . .	53	4.2.1. Modelul cauciucului ideal . . . . .	
3.1.1. Modelul macrolanțului cu articulații libere . . . . .	54		
3.2. Macrolanțul real. Modele, parametri caracteristici, aproximări . . . . .	58		



7.3.1. Teoria Flory-Huggins. Modelul de rețea bidimensională	173
7.3.1.1. Entropia de amestec a soluțiilor ideale	173
7.3.1.2. Entropia de amestec a soluțiilor polimerice	174
7.3.1.3. Căldura și energia liberă de amestec	178
7.3.1.4. Cantități parțial molare	179
7.3.2. Implicații și consecințe ale teoriei Flory-Huggins	180
7.3.2.1. Ecuația de stare sub formă virială pentru o soluție macromoleculară	180
7.3.2.2. Caracterul interacțiunilor moleculare relevat cu ajutorul celui de-al doilea coeficient de virial. Temperatura $\Theta$	182

### Capitolul VIII.

#### Viscozimetria soluțiilor macromoleculare

8.1. Polimeri în soluție	185
8.2. Procedee și metode viscozimetrice	186
8.2.1. Mărimi caracteristice în determinarea viscozității unor sisteme	186
8.2.2. Tehnici experimentale. Viscozimeetre	189
8.2.2.1. Viscozimetru cu capilar	189
8.2.2.2. Viscozimetru Couette	193
8.3. Particularități fizico-structurale relevate în viscozimetria soluțiilor diluate de polimeri	194
8.3.1. Corelația masei moleculare a polimerului cu viscozitatea soluției	195
8.3.2. Dependența viscozității de concentrație. Caracterizarea interacțiunilor specifice soluțiilor macromoleculare	198
8.3.3. Evaluarea dimensiunilor neperturbate ale macromoleculor în soluție	199
8.3.4. Influența temperaturii și a calității solventului asupra viscozității	200

8.3.5. Conformatii și tranziții de conformații ale copolimerilor în soluție	203
8.3.6. Viscositatea polielektrolitilor	204

### Capitolul IX

#### Comportarea viscoelastică a compuşilor macromoleculari

9.1. Natura comportării viscoelastice	207
9.2. Teoria matematică a viscoelasticității linare a polimerilor	209
9.2.1. Principiul superpoziției al lui Boltzmann	209
9.2.2. Funcții de fluaj și de relaxare	210
9.2.3. Module și complianțe complexe	213
9.2.4. Modele analogice	214
9.2.4.1. Modelul Maxwell generalizat	215
9.2.4.2. Modelul Voigt generalizat	219
9.3. Teoria fenomenologică a viscoelasticității polimerilor	221
9.3.1. Comportarea viscoelastică a unui polimer linar amorf în funcție de temperatură	221
9.3.2. Spectrul viscoelastic	224
9.3.2.1. Influența masei moleculare asupra spectrului viscoelastic	224
9.3.2.2. Influența polidispersiei asupra spectrului viscoelastic	225
9.3.2.3. Influența structurii chimice asupra spectrului viscoelastic	226

### Capitolul X

#### Reologia polimerilor în stare topită

10.1. Generalități	229
10.2. Reometria topiturilor de polimeri	230
10.2.1. Tehnici de extrudare capilară	230
10.2.2. Metode de rotație	232
10.3. Proprietăți reologice relevate în studiul experimental al topiturilor de polimeri	233
10.3.1. Dependența viscozității polimerilor în stare topită de masa moleculară	234
10.3.2. Dependența de temperatură	236
Bibliografie	238

$M_0$	masă moleculară monomeră
$\langle M_n \rangle$	masă moleculară medie numerică
$\langle M_v \rangle$	masă moleculară medie viscosimetrică
$\langle M_w \rangle$	masă moleculară medie gravimetrică
$M$	modul
$M^*$	modul complex
$M$	momentul unui cuplu
$N$	număr de molecule, de lanțuri
$N_A$	număr de entități structurale într-un mol
$N_i$ ( $i = 1, 2$ )	fracți molare de solvent și solut
$n$	indice de curgere al unui polimer topit
$n_i$ ( $i = 1, 2$ )	numărul moleculelor de solvent și solut
$n_r$	numărul macrolanțurilor din rețea
$n_l$	numărul lanțurilor elementare
$n$	număr de verigi de lanț
$n_i$	numărul modurilor de distribuție a entităților
$n_p$	numărul punctelor din rețea
$n_+, n_-$	numărul pașilor pozitivi (negativi) proiectați pe o axă
$P$	grad de polimerizare
$\langle P \rangle$	grad de polimerizare medie
$P_{12}$	numărul perechilor eterogene
$\Delta P$	diferența de presiune la capetele capilarului
$\mathcal{P}_r(t)$	distribuția relaxanțelor
$p$	presiune uniformă
$p_1$	tensiunea elastică a vaporilor deasupra soluției
$p_1^*$	tensiunea de vapor a solventului pur
$Q$	căldură
$Q$	debit sau viteză de curgere volumică
$Q_1$	căldură de dilatație (conținut la căldură)
$q$	numărul fracțiilor polimer-omologe
$R$	raza unui capilar, a unui cilindru
$R$	constantă universală a gazelor
$R$	radical sau substituent chimic
$\mathcal{R}(t)$	funcția de relaxare
$r_{ij}$	distanța dintre doi atomi sau legături din lanț
$r$	rază Van der Waals
$r$	distanța dintre extremitățile lanțului polimer

$\mathcal{R}$	rigiditatea macrolanțului
$S, S_0, S'$	entropie
$S_c$	entropie conformațională
$\Delta S_0$	variația entropiei de amestec
$\Delta \bar{S}^*(1, 2)$	variația entropiei de solvatare
$\Delta \bar{S}_1^*$	variația entropiei de configurație parțial molară a solventului în soluție
$\Delta S_{des}$	variația entropiei dezorientării macrolanțurilor
$s$	raza de rotație (de inerție)
$\langle s^2 \rangle^{1/2}$	raza de rotație
$T$	temperatura absolută
$T_g$	temperatură de vitrifiere
$T_1$	matrice ortogonală
$t$	timp
$t_r$	timp (perioadă) de relaxare
$T_0$	temperatură de referință în ecuația WLF
$t_r'$	timp de întârziere
$U$	energie internă, barieră de potențial
$\Delta U$	variația energiei de contact
$\Delta U(1, 2)$	variația energiei de asociere eterogenă
$V$	volum
$V_R$	volum de expansiune
$V_p$	volum propriu
$V_r$	volum real
$V_F$	volum fluctuant
$\Delta V$	variația volumului
$\Delta V_i$	incrementul volumului atomic
$V_1$	volumul molar al solventului
$v$	viteză
$v_1, v_2$	fracțiile volumice ale componentelor soluției
$\bar{v}$	volum parțial
$\bar{v}$	volum specific
$W$	funcție de distribuție, de probabilitate
$X$	substituent (radical)
$x$	numărul entităților de lanț
$\langle x \rangle$	gradul mediu de polimerizare
$Z, Z_0, Z_R$	sune statistice, ponderi statistice
$Z_c$	valoarea critică a lunginii macrolanțului
$Z_w$	parametrul lunginii medii masice a lanțului
$z$	parametru de coordonare, sumă statistică
$\alpha$	parametru de gonflare
$\alpha$	configurație elicoidală
$\alpha$	unghi de torsiune



# Partea întâi

## FIZICA ELASTOMERILOR

### Capitolul I

#### INTRODUCERE

#### 1.1. Scurt istoric al dezvoltării cunoașterii polimerilor

Elastomerii, ca materiale macromoleculare capabile de stare înalt elastică, se înscriu prin remarcabile caracteristici fizico-structurale în ampla și extrem de diversificată gamă a polimerilor naturali și sintetici. În evidența generală a nomenclatorului cuprinzând compuși macromoleculari cunoscuți în prezent, elastomerii, identificați prin mii de specii de cauciuc sintetic, joacă un rol tehnico-economic deosebit de important.

Polimerii, în general, elastomerii, în special, sînt comparabili prin largă lor aplicabilitate cu metalele, cu diferitele materii prime și materiale imediat necesare progresului tehnic și social. În economia națională, producerea și utilizarea polimerilor avansează noi și ilustrativi indicatori de prosperitate.

O succintă relatare privind dezvoltarea istorică a cunoașterii și folosirii compușilor macromoleculari, naturali și sintetici, se poate dovedi utilă în cadrul introductiv al acestui capitol. Descoperirile, faptele de laborator și ideile remarcabile, care se constituie în interesante repere cronologice ale dezvoltării științei despre polimeri, anticipează, dealtfel, dinamica preocupărilor și rezultatelor actuale. Cu mult timp în urmă, era ignorată nu numai perspectiva folosirii practice a substanței macromoleculare, dar și existența, sau chiar abundența acesteia în natură; cunoașterii și creșterii interesului pentru valorificarea polimerilor le-au fost necesare decenii de viață civilizată.

Începuturile istoriei substanței macromoleculare se contopesc cu străvechi activități de explorare și de exploatare ale materiilor prime, oferite darnic sau zgîrcit omului, de natura înconjurătoare. În ambianța naturii vii și a lumii anorganice, marcată precumpănitor de existența aerului, apei și a numeroși compuși macromoleculari, omul descoperă și valorifică progresiv sursele și resursele proprii regnurilor animal, vegetal și mineral.

Compuși macromoleculari organici, constituenți ai materiei vegetale, depășesc cantitativ și adesea calitativ totalitatea substanțelor organice cu structură micromoleculară. Caracteristicile structurale impun, împreună cu însușirile fizico-chimice, nenumărate substanțe, compuși, materii prime și materiale indispensabile creșterii continue a nivelului de trai și civilizație. Celuloza, lignina, cauciucul, cărbunele, petrolul, bumbacul, minereurile și multe alte materii prime sau produse, devenite vitale alături de grîne și de celelalte bunuri agro-alimentare, au generat de-a lungul secolelor preocupări și dispute sociale încheiate adesea cu redistribuirea resurselor și spațiilor de existență.

Creșterea populației globului, în ultimul mileniu, de la sute de milioane la miliarde de oameni, propulsează și diversifică binefăcător cercetarea și descoperirile științifice și tehnice. Știința și tehnologia au cunoscut etape de pionierat, marcate de aplicarea unor procedee și tratamente de prelucrare și manufacturare a materiilor brute, care nu pot fi ignorate. Astfel, încep să

Exemplul celulozei naturale este edificator sub raportul perioadei scurse pînă la obținerea celuloidului derivat chimic din ea, după mai bine de 20 de ani. Descoperirea fonografului în 1877 a condus la găsirea și valorificarea unui al doilea material plastic, denumit șelac; acesta a fost folosit multă vreme la confecționarea discurilor de gramofon. În locul șelacului produs de o varietate tropicală de insecte, a fost necesar să se recurgă în același scop la diferite rășini de lac termoplastice, înlocuite și ele în ultimul timp cu materiale sintetice de tip vinilic.

Semnificativă, în acest context, este și evoluția materialelor decurgînd din descoperirea clorurii de vinil; capacitatea de polimerizare a acesteia a fost relevată după patru decenii, pentru ca de-abia după alte două decenii să fie polimerizată în laborator. Policlorura de vinil, atît de larg folosită azi, a început să fie produsă industrial numai după 1930.

Între descoperirea materiei prime necesare producerii poliacetatului de vinil și polimerizarea respectivă a acestuia la scară industrială (1936) a trecut aproape un veac.

Producerea industrială a polistirenului (1923—1925) a urmat la cîteva decenii obținerii stirenului.

Formaldehida, ca materie de bază, descoperită în perioada 1870—1875, își află consacrarea de rășină fenol-formaldehidică abia după patru decenii. Șirul exemplilor privind asemenea decalări în timp este mult mai mare.

Acizii grași, parafina, săpunul, galalitul, bachelita și multe alte substanțe sau compuși cu moleculă mică, sau mare, sînt regăsiți frecvent prin caracterele lor constitutiv-structurale în stările fizice și în procesele tranziționale ale celor mai mulți polimeri.

Intereconexiunile microconfigurațiilor monomere în configurațiile macromoleculare poartă amprenta structurilor și morfologiilor proprii substanțelor de bază; așa, de exemplu, acidul lactic stă la baza esterilor săi indispensabili fabricării unor lacuri, dînd ca produs secundar și acetona folosită la realizarea mătăsii artificiale. Galalitul, care imită chihlimbarul, celuloidul sau chiar fildeșul, a fost obținut în laborator la sfîrșitul secolului trecut, din cazeină tratată cu formaldehidă. Nici galalitul și nici bachelita, descoperită de doctorul belgian L. H. Baekeland în anul 1909, nu își datoresc apariția, ca materiale plastice, vreunui hazard; cercetările privind condensarea fenolului cu formaldehidă, inițiate de chimistul german A. Bayer, datează încă din anul 1872. Rășinile de tip fenoplastic, remarcabile prin termoreactivitatea lor ca și prin rezistența chimică, domină și în prezent producția de repere electrotehnice de uz comun (întrerupătoare, prize, ștechere, socluri, tuburi izolatoare etc.). Fenoplastele, folosite drept cuzineți în palierale minoarelor, sporesc de peste o sută de ori durata de exploatare, în raport cu aceea a cuzineților de plumb.

În anul 1935, italianul Peretti obținea fibre de lanital din lapte degresat; astfel, laptele, alături de lemn, cărbune, petrol, var, devenea o materie primă pentru industria textilă. Fibrele de lanital substituiau cu succes lina, tot așa cum mătasea artificială concura mătasea naturală. În anvelopele autovehiculelor grele erau înscrute țesături de mătase artificială, preferate celor de bumbac, pentru sporirea rezistenței la căldură și uzură, în exploatare.

Sub forma de mase plastice, fire și fibre chimice, elastomeri, sticle organice etc., polimerii sintetici au intrat în sfera producției materiale, cu cîteva excepții, în acest secol. Într-o ordine aproximativă, clasele importante de polimeri sintetici au apărut, după cum urmează, în anii sau perioadele menționate în paranteze: *polimetacrilati* (1928—1930), *caucine butadienice* (1932), *poliamide* (1932—1937), *polietilenă* (1939), *cauciucul butadienstirenice* (1932—



interes tehnico-economic primordial, cu o bună elasticitate și rezistență mecanică, relativ dur și stabil în raport cu unii agenți.

În anul 1845, un englez *Thomson* imaginează primele „arcuri” de trăsură sub forma unor furtunuri de cauciuc dispuse protejat pe roți; francezul *Michelin*, un ciclist care folosea la bicicleta sa cauciucuri pline, a preluat ideea brevetată de *J. B. Dunlop*, aplicând roților de automobil, în cursa Paris-Rouen, cauciucurile umplute cu aer, care l-au ajutat să câștige întrecerea.

De la 400 de tone de cauciuc extrase din arborii *hevea*, *mangaveira*, *kiek xias* și alte plante cauciucofere (*hevea guyanensis*, ficusul malaiez, guayala mexicană, cocsakizul din Asia centrală) în anul 1840, s-a ajuns, în 1890, la aproape 30 000 de tone. Mii de căutători de gumă, *mangaveros* sau *seringueiros*, care strîngeau, străbătînd pădurile, laptele de cauciuc secretat de rețeaua de canale fine de sub scoarța crestată, nu mai izbuteau să satisfacă cererea mereu crescîndă a pieții; umplerea marilor bazine cu latex pentru a se coagula într-o masă elastică de cauciuc (*plancha*), uscată apoi și afumată pînă devenea, pe rînd, roșie, galbenă și neagră, era o treabă din ce în ce mai grea. Producția și prețul cauciucului au crescut pe măsura nevoilor Americii și Europei, dar nu fără sacrificarea oamenilor și a arborilor exploatați lacom; numai în ținutul peruvian Putumayo, populația a scăzut de la 50 000 de locuitori la 8 000, în timp ce producția anuală de cauciuc brut a crescut de la 40 la 350 de tone. Raportul unei comisii de anchetă însărcinată cu investigarea modului de obținere a cauciucului, timp de 11 ani, în acest ținut arăta că pentru fiecare chintal realizat fusese exterminat un indian.

Odată cu constatarea că lumea consumă tot mai mult cauciuc și că pădurile virgine dispar, s-a trecut la selecționarea celor mai productive varietăți de plante cauciucofere, din cele două sute cunoscute în Brazilia, Congo, Ceylon, în statele Malaieze etc. Botaniști, chimiști, plantatori și politicieni monopolisti s-au străduit decenii să substituie cauciucului sălbatic, cauciucul „cultivat”. Aruncarea pe piață a primelor 6 000 de tone de cauciuc de plantație a stîrnit panică, prin scăderea prețurilor; s-a ajuns astfel la desfacerea a 71 000 de tone în 1914, 317 000 de tone în 1920 și 800 000 — în anul 1929. Perioadele marcate de crah, sau de boom, au alternat pînă la distrugerea monopolului Braziliei, care furniza opt zecimi din producția mondială de cauciuc.

Din producția mondială de 869 000 de tone de cauciuc brut a anului 1936, doar 22 000 de tone proveneau din pădurile virgine și nu din plantații. Anglia ia locul Braziliei, deținînd 80% din producția mondială de cauciuc și consumînd peste 15%. Cauciucul cucerea cu dificultăți și prin lupte, nu numai politico-economice, ci și militare, noi domenii importante de întrebuintare. America a fabricat în anul 1929 peste 5,5 milioane de automobile, iar în 1932, numai 1,5 milioane; totalul automobilelor din lume se ridica la 1 ianuarie 1937, după statisticile vremii, la 39 392 729 și dacă se estimează că fiecare dintre acestea folosea pneuri presupunînd un consum anual de 20 kg cauciuc, în medie, atunci numai industria automobilistică absorbea anual circa 800 000 de tone cauciuc. Deși lipsa cauciucului nu se mai resimțea în țările industriale, distribuția acestuia pe glob era deficitară sub imperiul unor monopoluri naturale sau politico-economice. Oamenilor de știință, în primul rînd chimiștilor, le revenea sarcina de a găsi noi resurse și posibilități menite să astîmpere foamea de cauciuc a tehnicii și tehnologiilor perioadei cuprinzînd și anii celui de-al doilea război mondial. Sinteza cauciucului desființează

producerea unor omologi ai izoprenului, ca materie de bază pentru obținerea cauciucului sintetic. Astfel, din uleiul extras cu ajutorul unor bacterii din cartofi, sau din terebentină, s-a obținut izopren. În anul 1909, Fritz Hofmann reușea să producă izopren chimic pur prin sinteză din derivatele gudronului cărbunelui de piatră; acest izopren, încălzit, polimeriza dând cauciuc. Gudronul de huiă fiind neconvenabil, a fost înlocuit, în același scop, cu metilizopren, extras din acetona prin reducere cu aluminiu, în prezența unor săruri de mercur. Sinteza cauciucului începea să devină și un succes industrial când au apărut primele anvelope din *Buna* în anul 1936. Cauciucul din cărbune și var, cu macrolanțuri mai scurte decât acelea ale cauciucului natural, se impune tehnic și economic.

Producerea chimică a cauciucului a fost multă vreme complicată și costisitoare; W. H. Carothers realiza cloroprenul, înrudit cu izoprenul, pornind de la vinil acetilenă, în timp ce chimiștii de la I. G. Farben-Industrie căutau și găseau prin butadien, soluții mai convenabile. Butadienul prin legăturile nesaturate favorizează formarea macrolanțurilor, polimerizarea în condiții adecvate de temperatură și presiune. S-a optat în asemenea împrejurări pentru polimerizarea în emulsie, urmărindu-se realizarea unui latex de butadien.

Producerea, relativ dificilă, a mai multor specii de latex și obținerea unor cauciucuri sintetice cu proprietăți diferite urmăreau optimizarea rezistenței la îmbătrânire, la agenți chimici, lumină, oxigen, solicitări mecanice etc. Realizarea calităților preconizate a presupus cunoașterea mecanismelor de polimerizare, identificarea agenților adecvați diferitelor procese elementare, concurente în optimizarea sintezei. Diferitele varietăți de cauciuc sintetic au proprietăți și calități care decurg din combinarea și eșalonarea în procesul polimerizării, a unor factori sau agenți influenți, cum sînt inițiatorii, acceleratorii, inhibitorii etc. Punerea la punct a procedeelor de fabricație, determinate de valorificarea a noi resurse, a diversificat și mai mult gama cauciucurilor sintetice. Petrochimia a dus la realizarea butadienei prin valorificarea gazelor de cracare rezultate din prelucrarea petrolului. Industria cauciucului sintetic capătă noi dimensiuni ca urmare a implicării butadienei în realizarea unor copolimeri, cum sînt, de exemplu, cei cu stirenul, cunoscuți sub denumirile comerciale Buna S, GR-S, SKS etc. Copolimerul butadienă-stiren poate fi vulcanizat, prezentînd caracteristici mecanice îmbunătățite după amestecarea sa cu substanțe de întărire. Rezistența la îmbătrânire a cauciucului GR-S este cel puțin egală cu aceea a cauciucului natural; amestecurile de GR-S și cauciuc natural se impun în industria anvelopelor auto.

În multitudinea datelor preliminară de sinteză a cauciucului sînt de remarcat și informațiile care privesc mai amănunțit relațiile monomer-polimer-copolimer prin prisma interdependențelor structură-proprietăți-aplicații. Știința și tehnologia cauciucurilor sintetice, intrate în practică și vorbirea curentă sub denumirea generică, de *elastomeri*, elucidează concludent marea majoritate a aspectelor particulare în interconexiunea lor, avînd ca punct de pornire cunoașterea aprofundată a substanțelor sintetizabile. Într-un asemenea context pot fi situate și reacțiile tipice cu semnificațiile lor fizico-chimice și tehnologice.

Identitatea fizico-tehnică a oricărui elastomer este cu atât mai bine precizată cu cît limbajul chimic folosit beneficiază de transpuneri rigurose adecvate fiecărui caz. Formarea, constituția, structura și configurația macromoleculi sînt decisive pentru cunoașterea și caracterizarea cît mai completă a elastomerului. Calea de la monomer la polimer, la elastomer, nu poate fi redusă doar la transcrierea unor reacții simple, cum sînt cele privind obținerea polietilenei



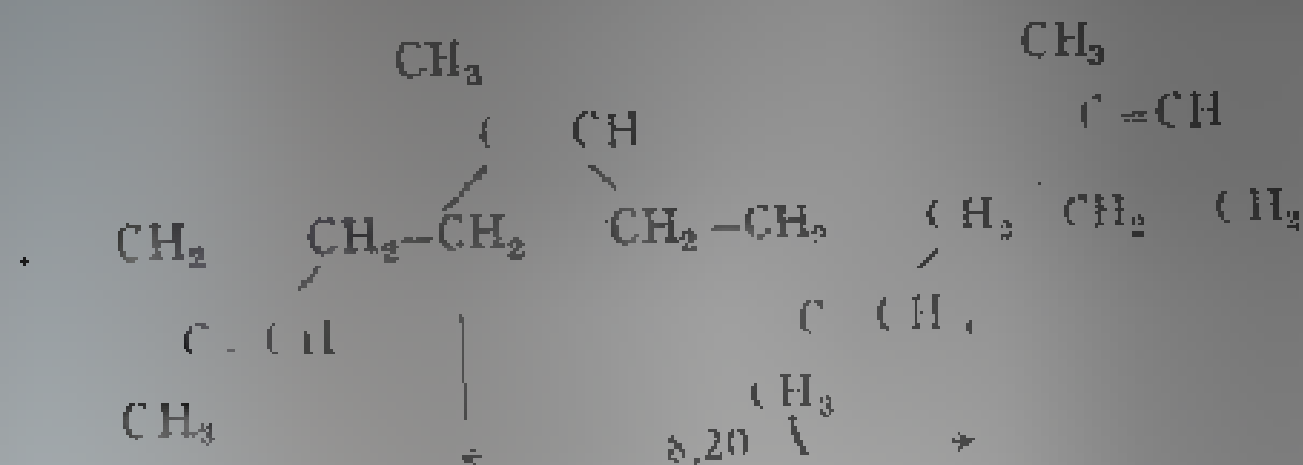


rea spațială a substituenților în jurul unui atom particular. Trecură de la o configurație la alta se face prin ruperea sau reformarea legăturilor chimice. Conformația unei molecule mici, sau mari, se poate schimba prin rotația grupelor atomice în jurul legăturilor simple, fără anihilarea vreunei legături chimice. Tranzițiile conformaționale comportă rotații interne restictive și dispoziții reciproce, condiționate de numeroși factori.

Studiul structurii elastomerilor și al interacțiunilor specifice la nivelul organizării lor atomo-moleculare presupune, de asemenea, considerarea unor elemente de ordonabilitate sterică, tactică etc., cu implicarea entităților structurale semnificative în ipostaze de izomeri, conformeri, rotameri etc.

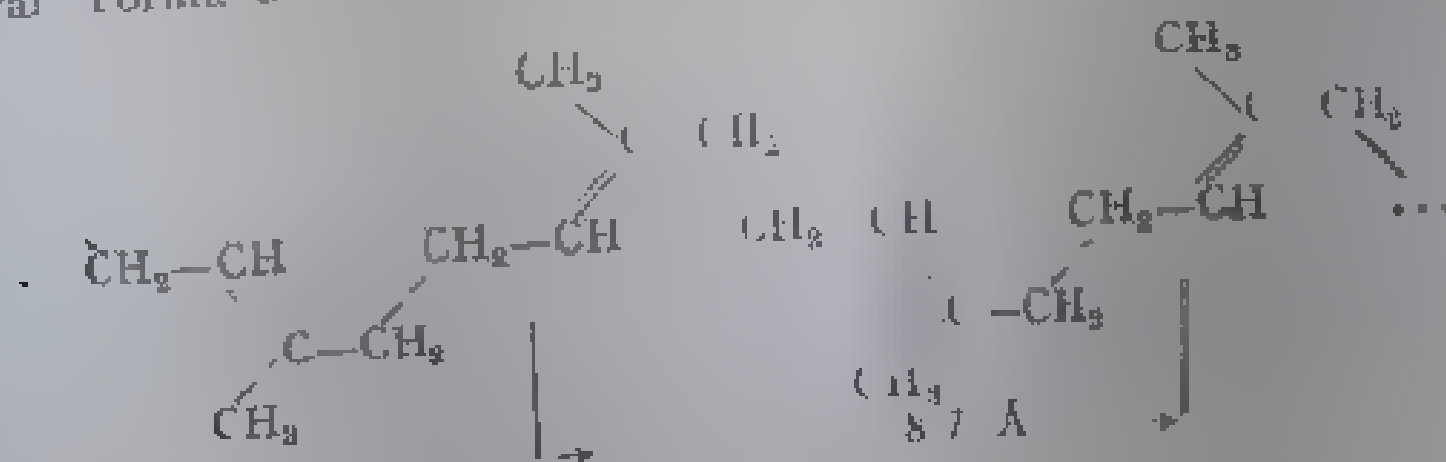
*Cauciucul natural* este un compus macromolecular caracterizat de stereoregularitatea catenelor sale poliizoprenice. Moleculele izoprene, ca unități de bază sau unități repetabile în catenă, se succed în aranjamente spațiale care dau cauciucului caracter de polimer stereoregulat.

Sînt cunoscute două aranjamente tactice, remarcabile prin caracterul și gradul stereoregularității macromoleculei de poliizopren. Astfel catena poliizoprenică a cauciucului natural prezintă o configurație 1,4-*cis*-tactică



cu o unitate repetabilă, formată din două motive izoprenice. Această configurație, cu atomii de carbon dispuși toți de o parte față de planul legăturilor duble, este marcată, ea de niște defecte sterice de scurte secvențe legate în 3,4 și doar în proporție de 2 - 3%; configurația 1,4-*cis* se regăsește în 97 - 98% din catenă. În datele spectrografiei în infraroșu se deduce și lungimea de 8,20 Å a unității repetabile.

Al doilea tip de aranjament tactic este întâlnit în configurația 1,4-*trans* a catenei izoprenice de gutta-percha, sau de balata. Sînt cunoscute și descrise în literatura de specialitate două forme ale acestor izomeri ai cauciucului natural. Forma α





lato cristalizare și amorf. Cristalizabilitatea poate fi acceptată ca o tendință, iar cristalizarea și gradul de cristalizare pot să definească stări și repere ale comportării fizice propriu, de exemplu, unui plastomer ordinar amorf. Semnalarea unor fapte și aspecte în termeni surselor de informație și documentare științifică indicate uzual în referințele bibliografice corespunzătoare constituie un mod practicat, sau recomandabil.

Având în vedere asemenea criterii de caracterizare și relatare științifică, în condițiile complexității și diversificării structurilor și proprietăților sistemelor macromoleculare, este necesar, totodată, să se eșaloneze logic și eficient preocupările și rezultatele fundamentale, care dau contur și actualitate domeniului. Interpretarea simplistă, exprimarea lapidară, ca și tratarea amplă pot afecta în egală măsură inteligibilitatea și valoarea informației.

Datele și informațiile enciclopedice privind diferitele tipuri și varietăți de cauciuc natural pot prezenta un interes științific de necontestat din punct de vedere istoric și instructiv, dar amploarea și utilitatea celor referitoare la elastomerii moderni îi fac pe aceștia și mai importanți pentru cercetarea de dezvoltare și tehnologia actuală. Structura și caracteristicile fizico-chimice ale elastomerilor comportă interesante corelări teoretice și experimentale puse în slujba unor importante obiective tehnico-economice.

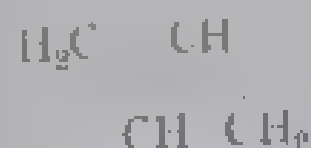
2.1.1. Descrierea sumară a eitorva caracteristicii structurale și particularități fizico-chimice remarcabile ale unor elastomeri de interes practic poate fi utilă în dezvoltarea și aprofundarea preocupărilor teoretice și aplicative ulterioare, introducându-se noțiunilor elementare. Etichetele cu date și reprezentările grafice conțin adesea informații sistematice și cuprinzătoare, dar comentariile de rigoare nu le susțin întotdeauna cu interpretările decurgând din rolul lor auxiliar.

Cauciucurile *butadienice*, ca produse ale polimerizării butadienei, pot ilustra alături de cauciucurile menționate mai înainte prin câteva date, că deși au o structură relativ simplă, prezintă caracteristici și întrebări dintre cele mai variate. Spre deosebire de polimerii butadienici care nu posedă proprietăți similare cauciucului, acest tip prezintă mai structuri dependente de natura catalizatorului și de condițiile polimerizării.

Folosirea unui catalizator complex Ziegler-Natta, pe bază de cobalt, conduce la obținerea unui cauciuc lăudnic cu lanți macromoleculari conținând 93 - 98% verigi structurale de tip 1,4-*cis*



În același lanț butadienic, mai sînt cuprinse și verigi 1,4-*trans*



în proporție de 1 - 5%, cărora li se adaugă 1 - 4% verigi de tip 1,2.

Catalizatorii pe bază de nichel sau de titan nu schimbă prea mult starea de procedee și proprietățile caracteristice structurale ale cauciucului butadienic obținut cu ajutorul lor. Conținutul procentual al diferitelor tipuri de verigi structurale rămîne întotdeauna și 70% pentru configurația 1,4-*trans*, cu și pentru configurația neregulată 1,2.

Elastomerii polibutadienici își găsesc aplicații în confecționarea benzilor transportoare, la izolarea cablurilor, în diferite ramuri ale economiei, încălțăminte etc. Unele din însușirile și întrebuințările lor pot fi regăsite examinând copolimerii înrudiți.

Elastomerii termoplastici prezintă un interes deosebit ca materiale polimerice, care în condiții de exploatare manifestă înaltă elasticitate la deformări reversibile, iar la temperaturi relativ ridicate curg ca termoplasticele.

**2.1.2. Polibutadien-stirenul** este un material termoelastoplastic care prezintă calități excelente de elasticitate, flexibilitate și reziliență până la  $-50^{\circ}\text{C}$ , fără a comporta vulcanizare. Cauciucurile butadien-stirenice, rezultate din copolimerizarea butadienei cu stirenul, se disting, într-o largă gamă de tipuri și sortimente, după condițiile polimerizării și natura ingredientilor de umplutura. Intervalul temperaturilor de utilizare convenabilă și prezența sau absența ingredientilor sînt marcate, după denumire, prin patru cifre, așa, de exemplu, 1000-1099 semnifică mărcile de fabricație fără umplatură, rezistente la temperaturi ridicate.

Condițiile de obținere a acestor copolimeri presupun polimerizarea în emulsie apoasă (cu un săpun emulgator și un inițiator) a amestecului de butadienă și stiren, la temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$  și presiunea de circa 3 atmosfere. Structura de lanț a macromoleculei



coexistă cu numeroase legături încrucișate, care suplimentează rigiditatea elastomerului și îi reduc solubilitatea. Folosirea, la polimerizare, a unui compus de sulf, ca modifier, atenuează efectele improprii scopului urmărit, contribuind la reducerea masei molare în concordanță cu procedeele de prelucrare ulterioare. Copolimerizarea la  $5^{\circ}\text{C}$  duce la caracteristici mecanice de elasticitate și rezistență superioare elastomerului omolog obținut la  $50^{\circ}\text{C}$ .

În macromoleculă cu a două butadien-stirenice, verigile structurale cu configurații *cis* sau *trans* sînt în circa patru ori mai numeroase decît cele de tip 1,2. Micșorarea temperaturii de polimerizare duce la creșterea proporției de verigi 1,4 *trans*. Verigile de lanț sau scheleturile structurale care conțin stiren sînt statistic distribuite în macromolecula caracteristică elastomerului.

Elastomerii sînt deci de acest tip amorf și nu cristalizează. Raportul molar de butadienă și stiren poate fi 50,50, 70,30 și 90,10. Densitatea variază între 0,90 și 1. Temperatura lor de vitrifiere scade cu reducerea conținutului în stiren: de exemplu, pentru raportul 90/10 obținut la  $55^{\circ}\text{C}$ , temperatura de vitrifiere este  $T_g = -70^{\circ}\text{C}$ , fiind mai mică ( $T_g = -74^{\circ}\text{C}$ ) pentru elastomerii obținuți la  $50^{\circ}\text{C}$ .

Solubili în hidrocarburi aromatice și alifatiche, sînt relativ rezistenți la acțiunea solventilor pe baza de cetonă. Sînt superiori cauciucului natural prin rezistența la acțiunea apei.

Au densitatea energiei de coeziune de 65,6–73,1 cal/cm<sup>2</sup>. Clorurarea cu 55–62% face acești elastomeri utilizabili ca învelișuri protectoare, sau cleenți de lipit gumă cu metal. Prezența grupărilor fenolice



decorative pneumatice etc. Adesivi din cauciuc acrilic sînt eficienți în contact cu sticlă, aluminul, fibrele poliamidice, săturile celulozice și de alte proveniențe.

**2.1.4. Cauciucurile butadien-nitrilice** obținute prin copolimerizarea butadienei și acrilonitrilului în emulsie apoasă, sub acțiunea unor inițiatori radicali liberi, la 5°, sau la 28°C, constituie, de asemenea, o grupă aparte de elastomeri cu largă aplicabilitate.

Macromolecula acestor copolimeri are o structură de lanț



CN

în care verigile de butadienă cu configurație 1,4 *trans* predomină. Elastomerii de temperatură ridicată, obținuți la 28°C, au macrolanțuri în care verigile *cis* și *trans* se găsesc în raport 12,4/7,6 cînd acrilonitrilul adăugat intervine în cota de 28%. Descrerea temperaturii de copolimerizare duce la creșterea proporției de verigi 1,4-*trans*. Configurațiile 1,2 ale butadienei nu depășesc 10%.

Substituițiile acrilonitrilice au în macromoleculă o distribuție neregulată și reprezintă un conținut de 30% cînd la reacția de copolimerizare au intrat la 75%, după masă, butadienă, 25% acrilonitril.

Masa moleculară, obținută osmometric, are limitele  $2 \cdot 10^5 < \bar{M}_n < 3 \cdot 10^5$ .

Acești copolimeri de tip cauciuc, sînt amorfi și nu cristalizează, sînt solubili în acetona, în hidrocarburi aromatice, avînd în acestea din urmă, o solubilitate care descresce la creșterea proporției de acrilonitril.

Spre deosebire de cauciucul natural și de elastomerii butadien-stirenici prezintă o serie de particularități legate de prezența grupărilor nitrilice polare în macrolanțuri. Astfel cauciucurile butadien-nitrilice au rezistență remarcabilă la acțiunea lăpto-oxidanților antitice și aromatie precum și a unor derivați ai petrolului; proprietățile lor dielectrice sînt relativ slabe.

Densitatea lor crește de la 0,943 la 0,986 g/cm<sup>3</sup> prin creșterea conținutului de acrilonitril; temperatura de vitrifiere crește, în aceleași condiții, de la -55 la -32°C. Prin viteza de răcire se produce practic alina cînd se dublează și conținutul în acrilonitril, de la 6,4 la 20% și 12 la 40% acrilonitril. Pentru acrilonitrilul proceat de la cauciucul acrilic, elastomerii au rezistivitatea electrică de volum,  $6,5 \cdot 10^{10}$ , respectiv,  $10^{10}$  ohm·cm.

Legăturile duble din lanțul de carbon care vinde cu color și mare rezistență, sau cu alte caracteristici, și o abilitate stabilă în timp la temperaturi ridicate ale elastomerilor de acest tip. Însoțite de aceste caracteristici tehnologice sînt și caracteristici chimice care le conferă o mare stabilitate la oxidare și la atacul chimic.

Prin încălzire și răcire se poate realiza un proces de schimbare de conținut în acrilonitril al elastomerilor stabilizați la 35% și 40% conținut în acrilonitril. Acest proces este utilizat în industria de cauciuc pentru a obține elastomeri cu diferite proprietăți. Cîteva procente de tineri ionizante care sînt conținute în cauciucul acrilic conferă stabilitatea crescută la oxidare (0,5-3%) în sistemele copolimerizate. Conținutul în tineri este, de asemenea, un factor important în producerea de cauciucuri. Cîteva procente de tineri conferă stabilitatea crescută la oxidare (0,5-3%) în sistemele copolimerizate. Conținutul în tineri este, de asemenea, un factor important în producerea de cauciucuri. Cîteva procente de tineri conferă stabilitatea crescută la oxidare (0,5-3%) în sistemele copolimerizate.

Se amestecă mai ușor cu polichloroprenul decît polizoprenul. Cu fenol-formaldehidele sub formă de rășini din amestecuri cu proprietăți tehnologice superioare; crește astfel rezistența la tracțiune, se micșorează reanvența la compresie a vulcanizatelor se mărește rezistența la uzură, la acțiunea uleiurilor etc.

de împachetare macromoleculară, cauciucul butilic este depășit doar de neopoli în privința impermeabilizării la gaze.

În privința stabilității fizico-chimice și a rezistenței la acțiunea unor factori ca lumina, oxigenul, ozonul, solvenții etc. sînt de remarcă comportări comparabile cu ale altor elastomeri sintetici, în condiții de ameliorare a parametrilor implicați de la caz la caz. Cauciucul butilic este ușor structurabil sub acțiunea radiațiilor ionizante, apă, acizi, unele uleiuri vegetale și săruri minerale nu îl afectează stabilitatea. În funcție de antioxidanți poate avea diverse nuanțe de galben, în timp ce ingredientii cu funcții de vulcanizare, plastifienți etc. îi îmbunătățesc, după rețete și condiții adecvate, însușirile de prelucrare tehnologică. Prelucrarea la temperaturi ridicate și în prezența unor promotori adecvați sau a unor umpluturi ca negrul de fum, caolinul etc. conduce la mărirea rezistenței la tracțiune, la uzură, la abraziune ș.a.m.d.

Se amestecă cu polizobutlena, polutilena și cu copolimerii izobutilenei și stirenului, aceste amestecuri dau produși vulcanizați cu duritate remarcabilă și bune proprietăți dielectrice. Negrul de fum cu marca ISAF, HAF, FEF, în proporție relativ mare, devine determinant pentru optimizarea modulului de elasticitate și a altor caracteristici mecanice, rezistența la tracțiune și la rupere, sau la sfîșiere, cresc datorită încorporării și dispersării fine a unor umpluturi minerale, cum sînt, de exemplu,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  și altele, care îmbunătățesc totodată și termostabilitatea cauciucului butilic.

Vulcanizarea cu sulf nu permite folosirea elastomerului la temperaturi peste  $135^\circ\text{C}$ . Formarea unor punți transversali de tip  $\text{C}-\text{S}-\text{C}$  ca urmare a folosirii anumiți agenți de vulcanizare (difenzoat), asigură termostabilitatea elastomerului vulcanizat pînă la  $175^\circ\text{C}$ . Legăturile  $\text{C}-\text{C}$  și  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  conferă de asemenea termostabilitatea lor și elastomerului, adecvat modificat prin vulcanizare cu alchilfenol-formaldehide sub formă de rășini. Totuși, diferiți produși vulcanizați au o elasticitate redusă și proprietăți fizico-mecanice care depind în primul rînd de polimerul de proveniență.

Cauciucul butilic concurează puternic cauciucul natural prin durata de exploatare a diferitelor produse și articole fabricate din el. Această durată este adesea dublă față de aceea a produselor din cauciuc natural. Diversitatea utilizărilor acestui elastomer este cel puțin la fel de întinsă și eficientă ca și aceea a tuturor celorlalte caracterizate din acest punct de vedere. Se folosește ca izolator electric în locurile de joasă și înalte tensiuni, fiind material de bază în producerea unor matrițe spongioase, a unor repere tehnice de ermetizare etc.

*Cauciucul clorbutilic*, rezultat din clorurarea cauciucului butilic, conține 1,1–1,3% clor și are în macromoleculă atomii de clor dispuși în poziția  $\alpha$  față de legăturile duble ale verigilor izoprenici. Prin mobilitatea lor, atomii de clor favorizează reacția de vulcanizare și viteza acesteia. Elastomerul clorbutilic are caracteristici mecanice și rezistență la îmbătrînire superioare omologului neclorurat.

*Cauciucul brombutilic*, obținut ca precurentul, dar cu 2–3% brom în loc de clor, este și mai propice vulcanizării, avînd însușiri comune cu acesta. Are și el calități de adeziv la interfața unor materiale stratificate, sau în cazul protejării metalelor cu gumă.

Cauciucurile butilice halogenate servesc la căptușirea pneurilor fără camere de aer la confecționarea unor articole de interes imediat pentru activitatea tehnico-medicală, sau pentru industria alimentară.

Din copolimerii clorurii de viniliden cu cation acrilici sau din terpolimerii clorură de vinil – clorură de viniliden – acrilat se obțin fără plastifianți pelicule cu înalte calități elastice.



lu la legăturile multiple, de structura caucimului de bază. Cu cât este mai mică masa molară a caucimului, cu atât este mai ușoară hidrogenarea. Organizarea și configurația moleculară influențează diferit reacțiile catalitice favorabile hidrogenării caucimurilor.

hidrogenarea cauciucurilor cu structură neregulată duce la obținerea unor compuși macromoleculari apti de înaltă elasticitate dar lipsiți de rezistență la temperaturi joase. Există și se folosește totuși în condiții arctice un hidrocauciuc, denumit *hidropol*, care rezistă pînă la  $-160^{\circ}\text{C}$  ca izolator de conducție sau de cabluri. Acest elastomer se obține prin hidrogenarea polibutadienei de emulsie. Produșii cu un ridicat conținut de 1,4-*cis*-polibutadienă cristalizează după hidrogenare ca și polietilena, fiind capabili chiar de cristalizare sferulică. Hidrocauciucurile de acest gen, obținute prin hidrogenare catalitică omogenă, au utilizări de bază în obținerea unor aliazi speciali pentru polietilenă și alamă.

Cauciucul natural și unele cauciucuri izoprenice sintetice pot fi hidroclorate în prezența unor plastifianți, stabilizatori și pigmenți, fiind utilizabile în confecționarea de filme, sau de pelicule subțiri. Barbotarea unei soluții de cauciuc în benzen, diclorețan etc. cu HCl gazos constituie o cale cu mai multe etape premergătoare celei în care se obține filmul de *cauciuc hidroclorat*. Acest film este inert biologic, rezistent la umezi, mucegai etc. Se orientează prin întindere și se contractă cu 50-60% când este încălzit la 70°C. Rezistă bine la flexionare și în general la uzură, alături ușor la hârtie și celofan, lipind-se bine de lemn și de metal cu cleuri pe bază de polichloropren. În pelicule de 0,025-0,06 mm depuse pe hârtie sau celofan, cauciucul hidroclorat are întrebuințări în industria alimentară ca auxiliar special în confecționarea ambalajelor. Servește de asemenea la protejarea de rugină a unor obiecte din metal.

Materialele de tip cauciu se prezintă adesea și sub formă *porousă* sau *spongioasă* provenind din latexuri sau din cauciuc solid. Latexurile naturale, sau sintetice, dau prin centrifugare spume de cauciuc, ca și în cazul preparării cauciucului spongiu se folosește din rășini aglomerante, favorizant, în condiții și cu efecte bine stabilite. În rețetă de stoc materialele intra latexuri de butadien-stiren, separanți sulf, ZnO, agenți de gelificare, substanțe stabilizatoare etc.

Deoarece asociat cu vibrațiile de la seismografe rămân, convine să se realizeze scopul de aplicare și dat fiind că au o consistență de 0,06-0,22, în materialele spongioase cum ar fi servesele, amortizoare, în diferite echipamente. Aceste proprietăți fizice le fac să fie rezistent la medii agresive și să aibă o rezistență mecanică superioară.

Materialele poroase din cauciucuri solide au o rezistență mecanică superioară celor cu latex. Caracterul porilor fin sau deschis, dimensiunile lor și distribuția acestora în formarea poriei determină o serie de însușiri fizico-mecanice caracteristice care corespund primordially la calitatea cauciucului de bază. Astfel, cauciucurile sunt organice și obținute prin procese plastice cu rezistență bună la temperaturi ridicate și scăzute. În funcție de acțiunea unor barze și ulnuri, ele pot fi împărțite în plastice, elastice și semielastice. Rezistența mecanică, elasticitatea, ca și duritatea și impozându-le în amănunțime. Rezistența mecanică, elasticitatea, ca și duritatea și impozându-le în amănunțime. Rezistența mecanică, elasticitatea, ca și duritatea și impozându-le în amănunțime.

Caucururile lichide, cum sînt, de exemplu, cele butadienice, stau la baza multor materiale similare elastomerilor vulcanizați. Cu ajutorul unor agenți de întărire și de vulcanizare aceste lichide oligomere devin elastomeri sintetici la largă sau de restrînsă utilitate. Sînt cunoscute sistemele copolimerice ale

Are proprietăți fizico-mecanice comparabile cu ale multor elastomeri sintetici de uz comun. Rezistă foarte bine la uzură, laerămă cu alcoolul metilic și la apă caldă.

Împreună cu alcoolul polivinilic dă înlocuitori de piele naturală, având și propriu-tăți hidrofobe. Caumecul carboxilic pe bază de butadienă și cu 1-2% componentă metacrilică servește la prepararea de cleuri termoplastice, cu 5-10% apă, în soluție, de ad. ziv superior fiind întrebuințat în tehnica electronică, sub formă de lăcher, sintetic.

Sub forma de latex sintetic, au întrebuințări în industria anvelopelor, la impregnarea cordului, țesăturilor și hârtiei.

*Poliuretani* se adaugă cu o largă gamă de produse tehnico-economice celor de mai înainte, sub forma de spume, elastomeri, adezivi și compoziți pentru acoperiri sau laminare. Ei se obțin din reacția unui polizocianat cu compoziți având atomi de hidrogen reactivi, așa cum sînt polieterei, poliesterei, unele glicoli, acizii carboxici.

Macromolecula acestor materiale flexibile sau semingide, cu comportare de spumă, elastomer sau elastomer de tip plastic, are în structura sa substituenții  $R'$  și  $R''$ .



care determină diferențierea odată cu metoda și natura reacției. Reacția dintre un diizocianat și un dialcool dă macromolecule de tip liniar care conțin compuşii proprietați de elastomer.

Numărul secvențelor cristaline rigide din macromoleculă determină variabilitatea poliuretanilor rigizi, sau înalt elastici, rezultați din combinații de reacții primare și secundare. Producții sub formă de spume au proprietăți unale care depind primordial de numărul grupelor uretanice și ureice din macromoleculă, precum și de reticularea obținută. Spumele poliuretanice au proprietăți superioare celor ale expandatelor sintetice, domeniul lor de utilizare este între -150 și +130°C. Pentru obținerea spumelor flexibile rigide și semirigide sînt utilizabili diferiți agenți de spumare, extensivi, agenți de suprafață și de control al structurii celulare, pigmenți, etc.

Masa molară a spumelor flexibile este 2 500  $M_n$  5 000

[illegible]

Plastomerii lichizi, ca și acei cu punct de topire coherit, pot fi formați prin  
 tamare, vulcanizându-se complet cu glicol sau cu diamină. Vulcanizatele lor  
 rezistă bine la rupere și la sfîșiere

oxidativă la temperaturi de circa  $260^{\circ}\text{C}$ ; fluiditate, elasticitate și flexibilitate până la  $-80^{\circ}\text{C}$ ; inerție chimică și rezistență la lumină solară, la ozon, radiații. Siliconii au proprietăți de suprafață bune, fiind hidrofobi și posedând excelente proprietăți electrice, precum și rezistență la efect corona.

Siliconii obținuți prin policondensare completă se categorisesc convențional în grupe sau stări definite prin raportul dintre numărul  $N_R$  al radicalilor fixați pe siliciu și numărul total al atomilor de siliciu din macromoleculă ( $N_{Si}$ ). Fluidele au  $(N_R/N_{Si}) > 2$  și se caracterizează prin termostabilitate ridicată într-o gamă largă de viscozități. În stare fluidă sînt utilizați ca lubrifianți, antispumanti, agenți de hidrofugare, de demulare etc. Sub formă de soluții, uleiuri sau emulsii își găsesc întrebuințări în industria cauciucului, a materialelor plastice, sticlei. Amestecarea lor cu mici adaosuri de silice fină dă sisteme cu rezistență termică mare, cu bune proprietăți dielectrice și foarte bune însușiri hidrofuge. Fluidele siliconice, cu sau fără negru de fum, sau săpunuri speciale, servesc ca lubrifianți sub denumirea de *uleiuri siliconice*.

Cauciucurile siliconice sînt elastomeri definiți de raportul  $(N_R/N_{Si}) \sim 2$ , care pot fi vulcanizați la cald, sau la temperatura ambiantă. Elastomerii vulcanizabili la cald au structura liniară și mase molare mari, fiind asemănători cauciucurilor organice în ceea ce privește plasticitatea. Vulcanizarea cu un peroxid organic transformă masa plastică într-un solid elastic, structurat prin punți intercatenare. Elastomerii reticulați la temperatura ambiantă au viscozitate mică și se folosesc la acoperiri, încapsulări și în combinații adezive.

Rășinile siliconice au raportul  $N_R/N_{Si}$  între 1,2 și 1,8, fiind siliconi puri, muști și hidrofugi, sub formă de pulberi, granule și fibre prelucrabile prin injecție și extrudare.

Compuși macromoleculari pe bază de siliciu prezintă toate caracteristicile generale ale polimerilor, avînd însă și unele particularități care decurg din natura anorganică a catenii principale. Polihorganosiloxanilor, caracterizați de legăturile  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , li se alătură polihorganometalsiloxanii și alți produși care pot cuprinde în macromoleculele lor pe lângă radicali organici și atomi de carbon sau de azot (silazani) și atomi de staniu, titaniu sau aluminiu. Cauciucului siloxanic, foarte răspîndit și cunoscut prin formula sa structurală dimetil-metil-vinilsiloxan, i se aseamănă, prin unele însușiri, diverși alți siliconi care sînt comercializați și folosiți ca silastomeri, silasteni, silopreni s.a.m.d. Macromoleculele acestora conțin catenii de reacție de tipul legăturilor  $\text{Si}-\text{O}$  al grupelor laterale nitridate, halogenate și al celor terminale silanole.

Elastomerii siloxanici au mase molare mari, sau ciclici, prezintă o excelentă inerție chimică și deosebită stabilitate electrică. Au mase molare între  $3 \cdot 10^5$  și  $8 \cdot 10^5$ , iar densități de circa 0,96—0,98 g/cm<sup>3</sup>. Unii dintre ei cristalizează la aproximativ  $-60^{\circ}\text{C}$ , alții la  $-96$ — $-98^{\circ}\text{C}$ . Unii dintre ei cristalizează la  $130^{\circ}\text{C}$ . După acțiunea unor umpluturi adecvate sînt vulcanizați cu ajutorul peroxidilor organici. Rezistența lor mecanică este de 10—15 ori mai mică decît a elastomerilor pur organici în timp ce alungirea relativă nu este mai mică decît 100—300%.

Varietățile elastice, ca politrifluormetilul, pentafluoretul și altele, au utilizări ca elastomeri termostabile între  $-70$  și  $250^{\circ}\text{C}$ .

Siliconii elastomeri au rezistență termică, adică durata exploatării la temperatură dată, pînă la înjumătățirea alungirii relative, caracterizată de următoarele valori: la  $150^{\circ}\text{C}$  rezistă în exploatare pînă la 30 de ani, la  $200^{\circ}\text{C}$  rezistă 6 ani, la  $260^{\circ}\text{C}$  numai 2 ani, scăzînd la două luni rezistența la  $315^{\circ}\text{C}$ , la o săptămînă, la  $370^{\circ}\text{C}$ , două ore la  $425^{\circ}\text{C}$  și doar 10 minute la  $480^{\circ}\text{C}$ . Prin creșterea temperaturii de la  $20^{\circ}$  la  $250^{\circ}\text{C}$ , rezistența la tracțiune scade de la 5,5 la  $3,5 \text{ MN/m}^2$ . Elastomerii siliconici rezistă foarte bine pînă la aproape  $100^{\circ}\text{C}$ .



de atomi sau de substituenți în jurul legăturilor simple. În realitate rotațiile sunt împiedicate și mulțimea valorilor distanței dintre extremitățile macrolanțului este restrînsă sensibil.

Distanța dintre capetele macrolanțului întins se identifică cu lungimea acestuia, numită *lungime de contur*. În celălalt caz extrem, capetele coincid și distanța este nulă. Conformarea aferentă acestui caz este așa-numitul *ghem statistic*. Diferențelor distanțe posibile între extremitățile lanțului le corespund nenumărate conformații.

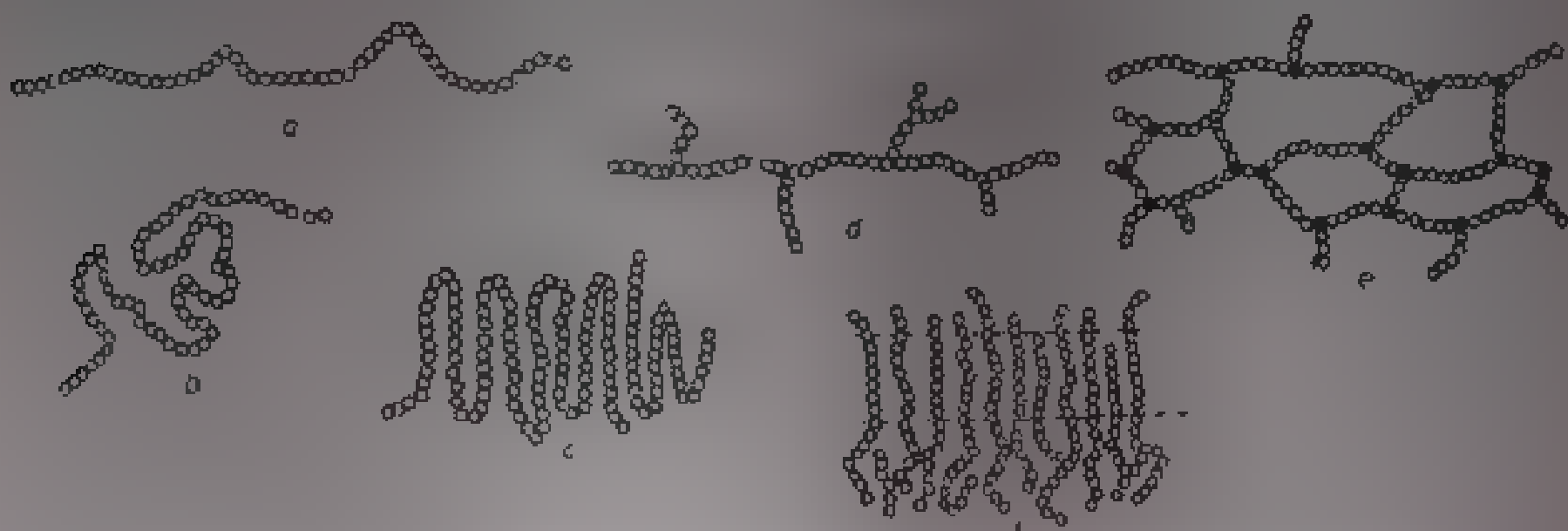


Fig. 1. Reprezentări macromolecule — tipuri

a — macromoleculă întinsă; b — ghem statistic; c — macromoleculă parțial întinsă; d — macromoleculă parțial întinsă; e — macromoleculă parțial întinsă; f — macromoleculă parțial întinsă

Modelul de lanț molecular cu rotații libere poate fi comparat prin *flexibilitatea* sa nelimitată cu gazul ideal, dat fiind că atât conformațiile macromolecule idealizate cât și stările gazului se disting doar din punct de vedere entropic, nu și energetic. Într-o asemenea comparație, distanța  $r$  dintre extremități îi corespunde volumului gazului, iar efortului necesar tranziției conformaționale îi corespunde presiunea exercitată pentru schimbarea volumului gazului ideal (în acest caz moleculele moleculare sînt elastice). Este necesar să se observe că atât flexibilitatea macromoleculei cât și elasticitatea gazului ideal sînt de natură entropică. Efectele energetice fundamentale Flexibilitatea macromoleculei este însoțită însă și de interacțiunile și orientările unităților adiacente sau mai îndepărtate în lanț, sînt coreabile la echilibru, compertă efecte energetice și se găsesc exprimate prin acest parametru conformațional — *caracterul de stabilitate*.

Macromolecula flexibilă poate executa mișcări globale de translație și rotație, precum și mișcări proprii ale subunităților ei constitutive, astfel, mișcările sau segmentelor flexibile pot efectua în același timp mișcări locale sau segmentare. Într-un flexibil pot efectua în același timp mișcări locale sau segmentare. Într-un flexibil pot efectua în același timp mișcări locale sau segmentare. Într-un flexibil pot efectua în același timp mișcări locale sau segmentare.

Microstructura și densitatea lanțului polimer își află concluziile reflectări în datele și rezultatele cercetărilor bazate pe difracția razelor X. Pătrunderea în cunoașterea de egală densitate electronică revelatoare pentru configurația în zigzag a macromoleculei de polietilenă cristalină (fig. 2) ca și stabilirea datelor indicate în figura 3, argumentează eficiența analizei roentgenografice în explorarea structurii microfizice a polimerilor.

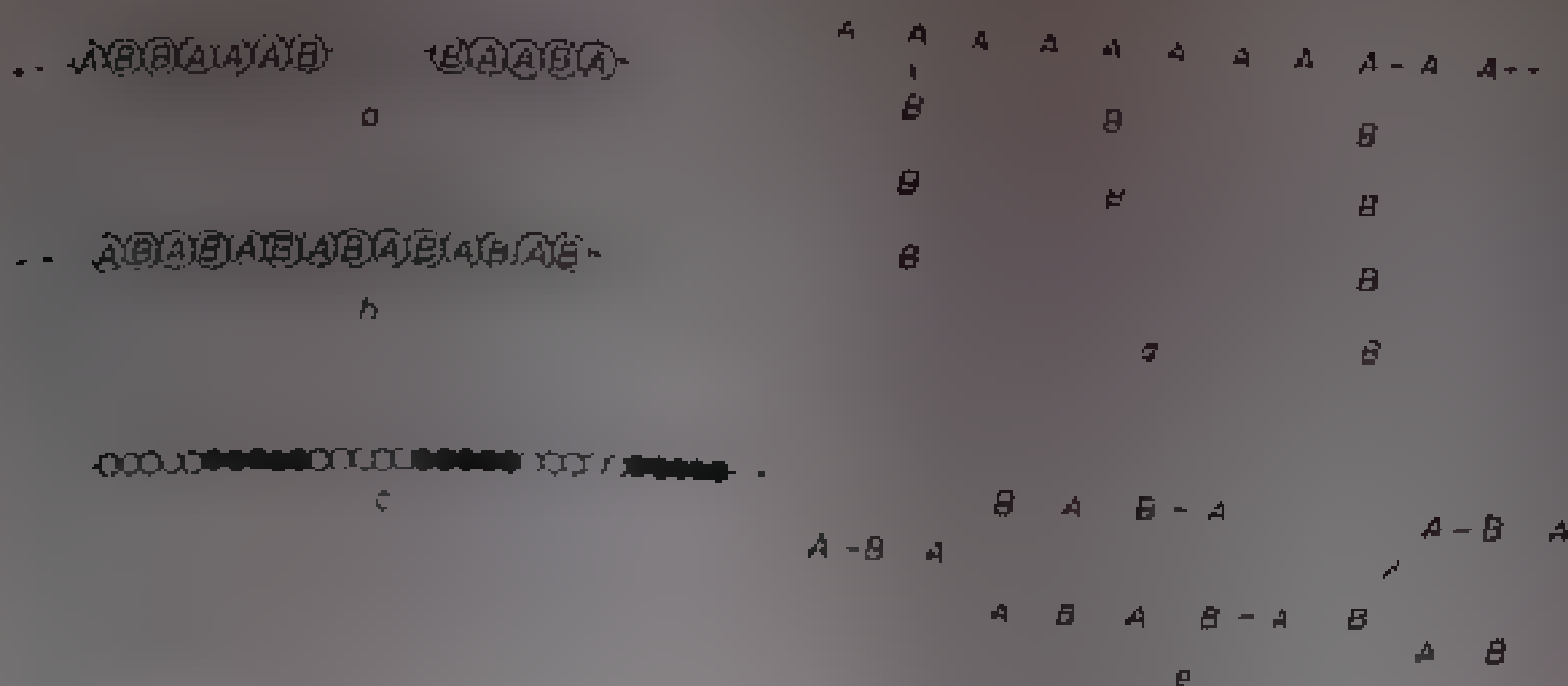


Fig. 4. Tipuri de configurații heteropolimeri

a - macromoleculă de copolimer linear statistic; b - copolimer alternativ bloc-copolimer; c - copolimer grațat; d - copolimer ramificat

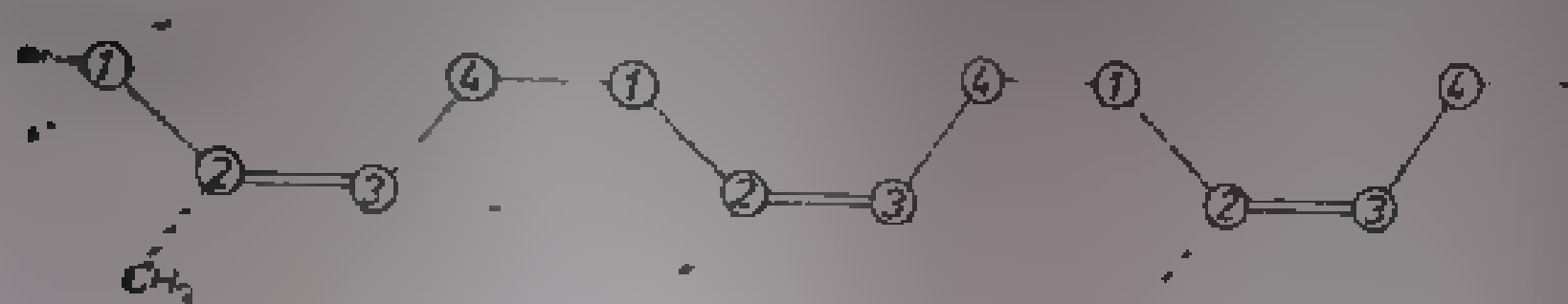
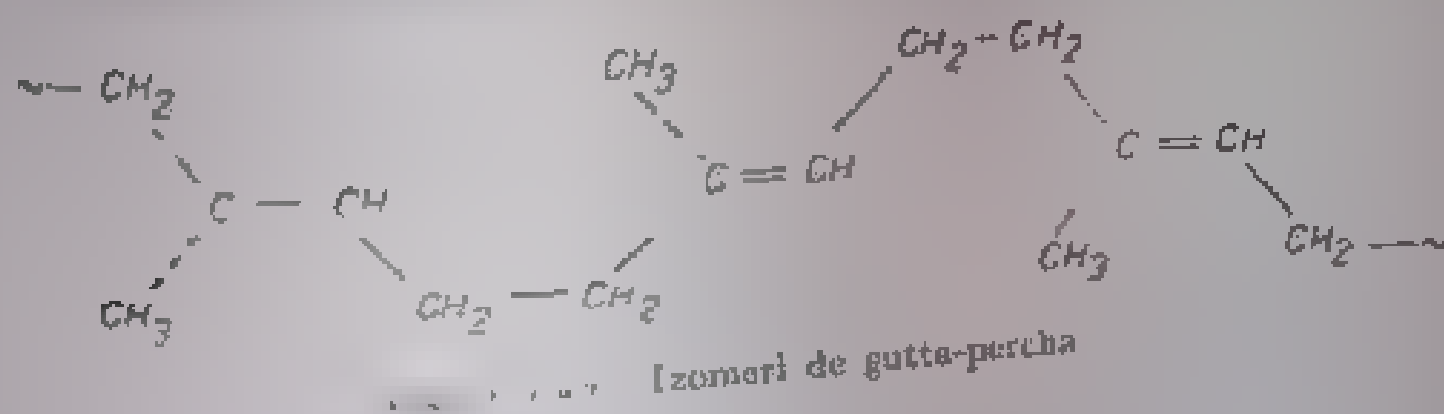


Fig. 5. Configurație *cis*-izomerică

Într-o altă configurație remarcabilă se observă alternarea legăturilor simple și a grupelor metilice  $\text{CH}_3$  față de planul legăturilor duble, așa cum este cazul macromoleculi de gutta-percha. Stereochimia unei asemenea macromoleculi prefigurează caractere de monocristal, subliniind semnificația cristalografică prefigurează caractere de monocristal, subliniind semnificația cristalografică prefigurează caractere de monocristal, subliniind semnificația cristalografică



## 2.2.1. Tipuri de izomeri și secvențe

Cunoașterea apropiată a structurii macromoleculare și interpretarea corectă a proceselor elementare concurente în manifestarea intimă a flexibilității de lanț molecular, și ca determinantă pentru comportarea înalt elastică a unui elastomer, presupun considerente esențiale de izomerie și de secvențare.

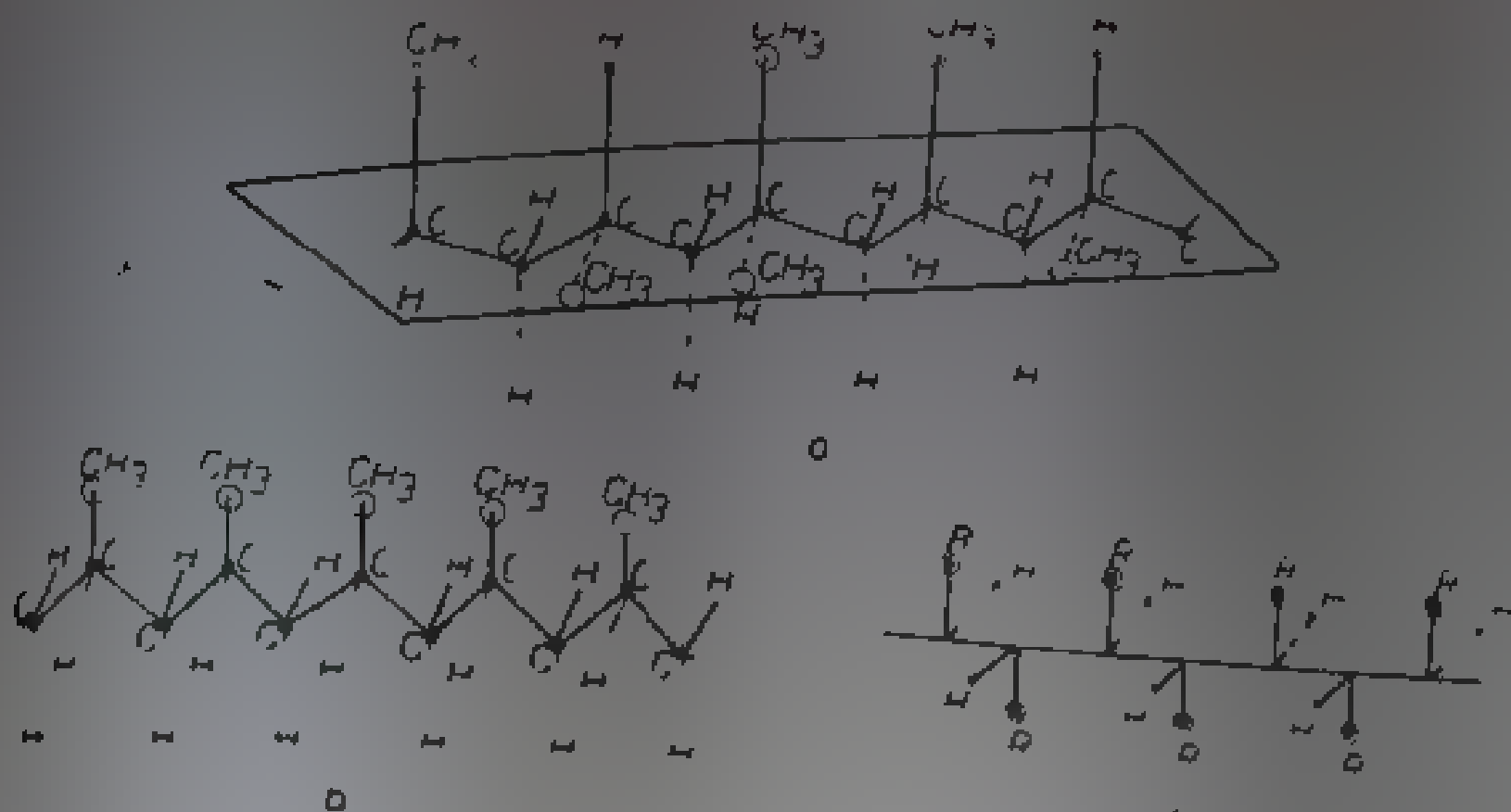


Fig. 7. Modele de dispunere a substituenților :

a - lanț cu grupe  $\text{CH}_3$  distribuite atactic; b - configurația isotactică, c - configurația sindiotactică, d - dispunere heterotactică a radicalilor.

plan de referință, aceasta este caracteristica principală a polimerilor sinuo-tactici. Notațiile de reper și proiecțiile modelelor concepute pot diversifica consecvent modalitățile de ilustrare și de relatare în context.

Coexistența a doi substituenți, X și Y, în moleculele de bază implică suplimentar și considerente de microtacticitate, dată fiind complicația astfel a interdependențelor presupuse de cuplarea acestor substituenți în structura stereoreglată a macromoleculelor.

Elaborarea elastomerilor sintetici include uneori și mecanisme de stereoreglare macromoleculară, favorizată de prezența în reacție a catalizatorilor stereospecifici Ziegler-Natta.

Figura 8 prezintă proiecția Fischer-Newman conformația unui polimer tactic cu unități de tip  $\text{CHRX}$ , unde X poate fi atomul de hidrogen H sau Y, un radical R.

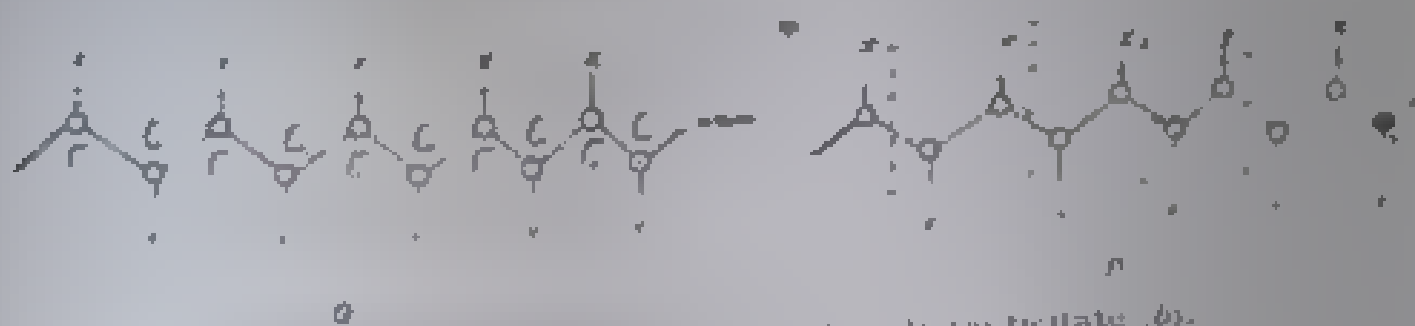


Fig. 8. Conformația Fischer-Newman a lanțului tactic cu distribuție aleatorie (a) și stereoreglată (b).

În figura 9 este prezentată, în proiecția Fischer, diastereotacticitatea conformației tactică cu doi substituenți H și X aliniați omogen în raport cu carbonii primari adiacenți. Dacă se consideră numai X substituent, structura se confundă cu una izotactică.

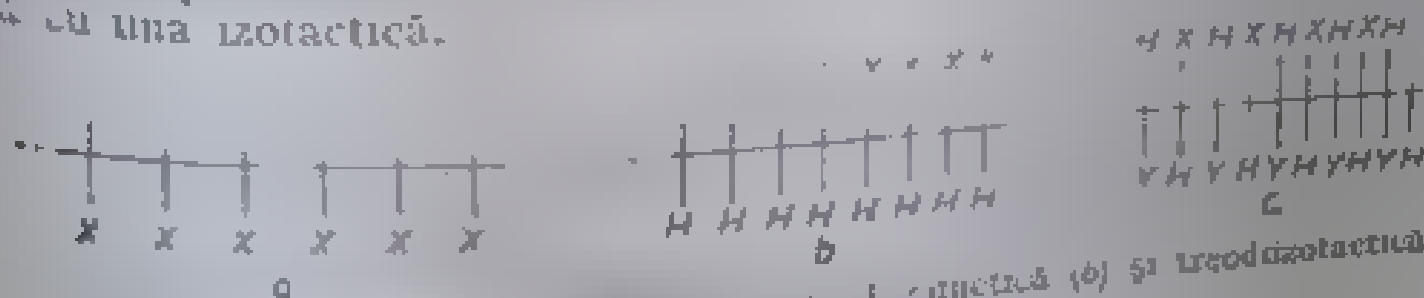


Fig. 9. Conformația Fischer a lanțului tactic cu distribuție aleatorie (a) și stereoreglată (b) și pseudotactică (c).



legături dintre un atom donator și altul acceptor influențează polaritatea atomilor limitrofi și mecanismul interacțiunilor, în special la nivelul structurilor proprii polimerilor.

Atracția sau repulsia electrostatică dintre ioni de semn contrar, sau res-tăților care îi conțin, influențează interacțiunea și mobilitatea subenti-rotameri.

Estimarea contribuțiilor legăturilor covalente și ale interacțiunilor ionice, ca și ale altor tipuri de legături și interacțiuni, fundamentale pentru preci-teriu primordial în analiza mecanismului flexibilității. La fel, cunoașterea tora ajută substanțial interpretarea și corelarea unor aspecte de bază pentru explicarea tranzițiilor conformaționale. În tabelul 1 sînt indicate cîteva tipuri de legături și datele corespunzătoare lor

Tabelul 1

Legătura	$\text{C}-\text{C}$	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}-\text{O}$	$\text{C}-\text{N}$	$\text{C}-\text{S}$	$\text{C}-\text{H}$	$\text{O}-\text{H}$
Îngroșirea medie, Å	1,54	1,34	1,20	1,46	1,41	1,81	1,08	0,955
Energia de legătură, kcal/mol	80	146,4	199,8	85	70	56	98,2	10,5

Stabilitatea relativ ridicată a legăturii  $\text{C}-\text{C}$  în configurația tetraedrică este consecința unei energii de legătură de 80 kcal per mol de atomi de carbon. De regulă, legăturile și interacțiunile diferentelor configurații moleculare sau submoleculare, precum și energiile presupuse de mecanismele tranziționale la nivelul izomerilor și rotamerilor sînt susceptibile de cunoaștere veridică prin date și rezultate teoretice și experimentale unanim recunoscute. Lite-ratura de specialitate ilustrează concret și convingător validitatea celor mai multe din datele și rezultatele uzuale în această privință.

În studiul mecanismului de rotație internă pe la baza explicării flexibi-lității macromoleculare în timpul mobilității conformaționale, se pornește de la modele moleculare consacrate, cum sînt, de exemplu, molecula eta-nului, derivaților acestuia etc.

Moleculele de etan, dicloretan, *n*-butan și altele servesc și favorizează, prin configurațiile respective, analiza elementară a proceselor de rotație internă și a consecințelor conformaționale ale acestora. În figura 11 sînt redate în proiectie Newman cîteva conformații remarcabile ale moleculelor de etan și de dicloretan. Rotația unei grupe  $\text{CH}_3$  sau respectiv,  $\text{CH}_2\text{Cl}$  față de simlarele vecine prezintă variații energetice care pot fi urmăriți concludent, în



Fig. 11. Rotameri de etan și de dicloretan

Înălțimea barierelor de potențial, a barierelor rotaționale se exprimă în concordanță cu factorii determinanți pentru energia cinetică a rotamerilor, fenomenul rotațiilor interne ale atomilor, ale substituenților și în general, ale conformerilor, considerați rotameri în procesul rotamerizării are un pronunțat caracter de neuniformitate la scara lanțului molecular, de regulă, contorsionat sau răsucit, capabil astfel de nenumărate conformații, care îi conferă statistic flexibilitatea caracteristică.

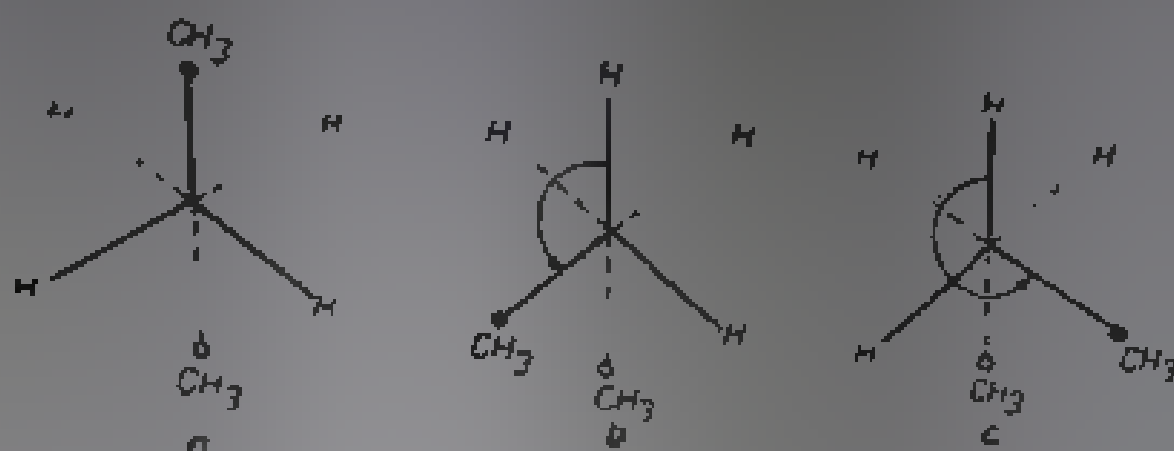


Fig. 13. Izomeri de rotație ai moleculei de *n*-butan.

Rotațiile interne se efectuează în lanțul molecular cu viteze și elongații variabile în timp, atât la nivelul fiecărui rotamer, cât și la scara colectivității statistice a rotamerilor macrolanțului. Caracterul statistic al rotațiilor interne, frâmate în condiții sterice și de interacțiuni proprii fiecărui conformer, exclude ipoteza rotației libere și fără variație energetică, emisă de Van't Hoff, în termenii stereochimiei ai legăturii simple C—C. Natura legăturilor C—O, Si—O, N—O etc., caracterul catenelor secundare scurte, ramificarea, împachetarea sau încălcarea macrolanțurilor pot fi cauze influente în ansamblul interdependențelor care condiționează flexibilitatea. Considerente teoretice și aproximații particulare, inerente diferenței microstării sesizabile la nivelul conformerilor, fac ca un interpret a mecanismelor flexibilității macrolanțului să aibă un esențial caracter probabilist statistic. Estimarea probabilității izomerilor de rotație, în contextul fluctuațiilor, al neuniformităților cinetico-morfologice ș. t.d., în contextual fluctuațiilor, al neuniformităților cinetico-morfologice ș. t.d., are în vedere dinamice proprii trecerii rapide de la o configurație la alta, are în vedere evoluția conformerilor în sensul unor stări de echilibru. Trecerea de la o configurație la alta presupune învingerea barierei rotaționale cu o anumită configurație la alta presupune învingerea barierei rotaționale cu o anumită configurație la alta.

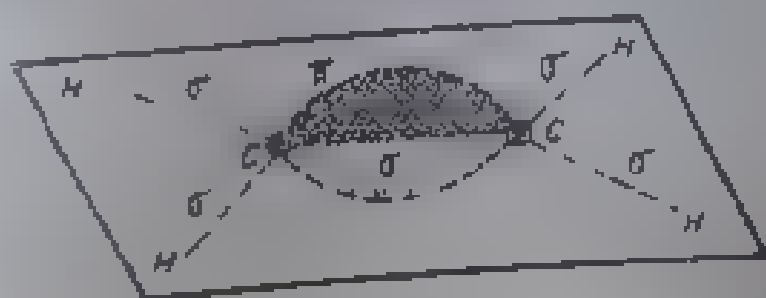
[illegible]

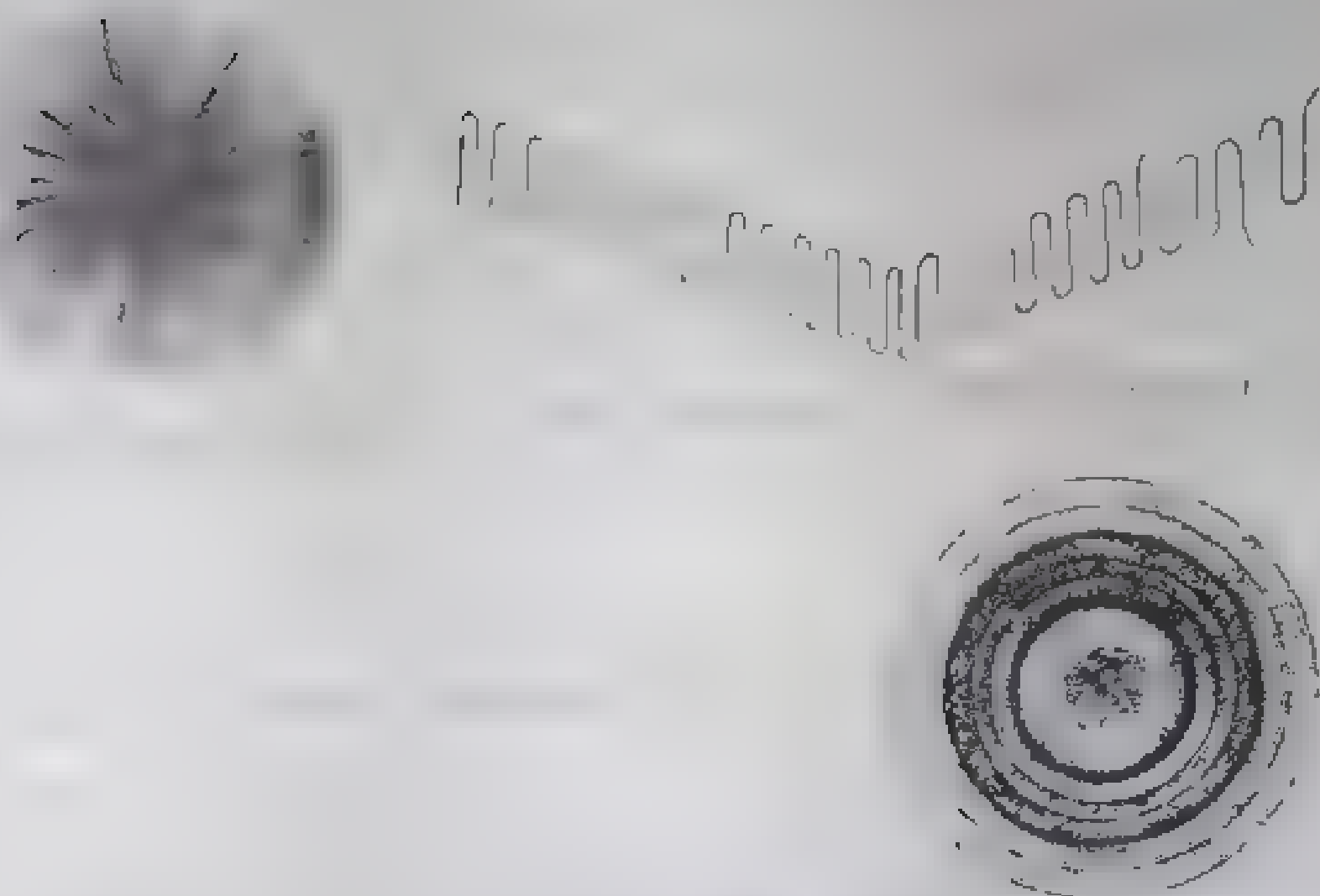
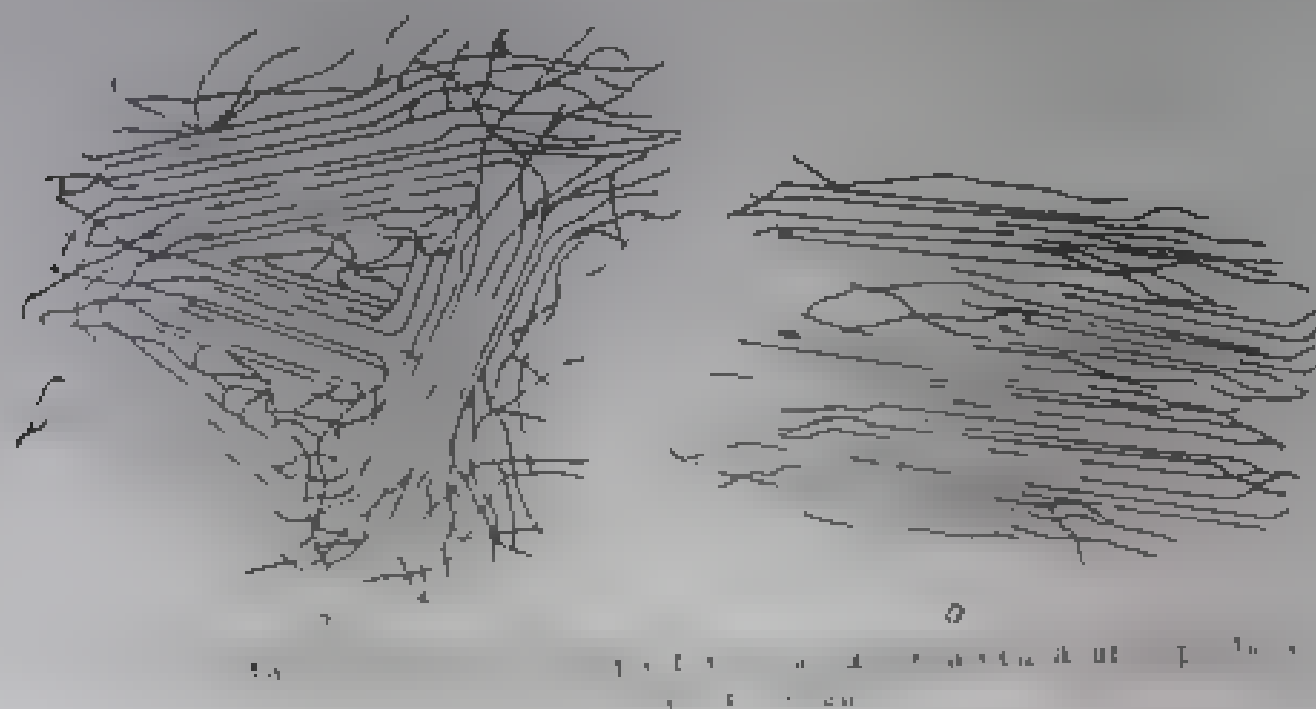
Fig. 14. Configurația la început  
de eteasă





Cristalitele, sferulitele radiale (fig. 18) și unele formațiuni supermoleculare din structurile polimerice susceptibile de stări înalt elastice (polipropilena izotactică, de exemplu) pot avea dimensiuni de ordinul milimetrilor.

În organizarea structurilor macromoleculare intervine aneori tipul macrolanțului plat, sau cutat (fig. 19). Lungimea lanțului plat asigură formațiunilor monocristaline dimensiuni ce pot atinge  $10\ \mu\text{m}$ , plierea lanțurilor are loc pe direcția grosimii acestor formațiuni, care este de ordinul  $10^3\ \text{\AA}$ .



al atomului de rază  $r$  este dată de diferența dintre volumul sferic al acestui atom și volumul segmentelor sferice determinate de intersectarea sferelor celor doi atomi legați chimic:

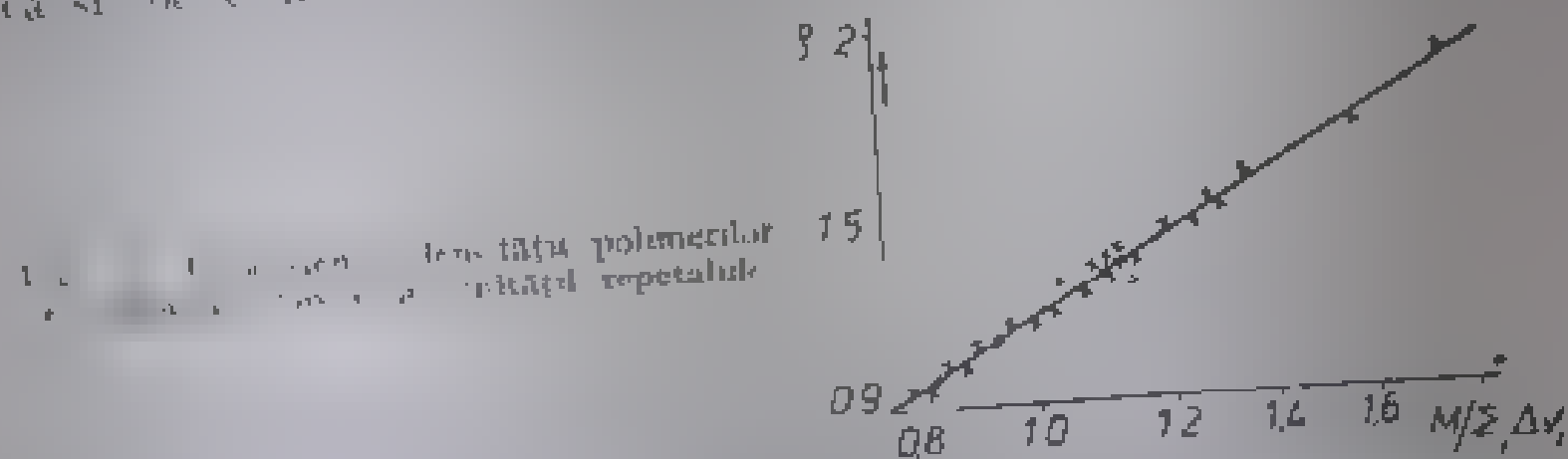
$$\Delta V_i = \frac{4}{3} \pi r^3 - \sum_i \frac{1}{3} \pi h_i^2 (3r - h_i). \quad (2)$$

Înălțimea  $h_i$  a segmentului sferic se calculează după relația [10]:

$$h_i = r - \frac{r^2 + d_i^2 - r_i^2}{2d_i}. \quad (3)$$

Legarea celui de-al doilea atom la configurația precedentă se face considerînd-o pe aceasta din urmă ca un atom de rază adecvată. Construirea modelului este dificilă în cazul unor molecule de bază complexe, calculele fiind laborioase; sînt cunoscute razele sferelor de interacțiune  $r$  și distanțele  $d_i$  astfel încît calculul volumelor propriu al celor mai frecvent întîlnite unități monomere se poate efectua concordanț formulelor (2) și (3). Iată câteva din aceste valori: raza atomului de carbon  $r_c = 1,80 \text{ \AA}$ , a hidrogenului  $r_H = 1,17 \text{ \AA}$ , a oxigenului  $r_o = 1,36 \text{ \AA}$ ,  $r_s = 1,57 \text{ \AA}$ ,  $r_{Cl} = 1,78 \text{ \AA}$ ,  $r_F = 1,50 \text{ \AA}$ ,  $r_{Br} = 2,1 \text{ \AA}$ , ...; distanțele dintre atomi fiind  $d_{C-C} = 1,54 \text{ \AA}$  în cazul nucleului aromatic,  $d_{C-C} = 1,48 \text{ \AA}$  în lanț alifatice,  $d_{C-H} = 1,08 \text{ \AA}$ ,  $d_{C-O} = 1,50 \text{ \AA}$ ,  $d_{C-Cl} = 1,77 \text{ \AA}$ ,  $d_{H-C} = 1,88 \text{ \AA}$ ,  $d_{C-O} = 1,28 \text{ \AA}$ ,  $d_{C-N} = 1,16 \text{ \AA}$ ,  $d_{H-O} = 1,64 \text{ \AA}$ , ...

Valorile  $\Delta V_i$  al unor grupe atomice remarcabile pentru configurația moleculelor de bază cu polimeri sînt calculate și redată în tabele [10]. Pentru polimerii cu densitate  $\rho = 1,190 - 1,375 \text{ g cm}^{-3}$  și cu masa molară a monomerului de bază cuprinsă între 41 și 474 volumul propriu al de corpului a căruia zeci sau sute de cm<sup>3</sup>/mol coeficientul de compresibilitate ar astfel o valoare medie de 0,681. Faptul redat de partea modelului construite pentru a ilustra dependența densității polimerilor de valoarea corespunzătoare a raportului între masa molară  $M_0$  și masa de bază propriu al acestuia (Fig. 22). Polimerii sîntuți sînt structura lor, care configurația lor influențează densitatea și masa molară propriu al acestuia.



Asimctua la vibrațiile diferitelor particule din structurile cristaline generează așa numitul *efect de vibrație* care apare ca volum liber continuu al particulelor. Acest volum dispare cu temperatura.

Uneori este necesar să se ia în considerație impactul la zero absolut și volumul liber corespunzător  $V_0$ . Boyer și Simha [11] au calculat

# MECANICA STATISTICĂ A MACROMOLECULELOR, CONCEPTE ȘI LEGITĂȚI DE BAZĂ

Prin numărul imens de atomi și molecule, macromolecula constituie un colectiv statistic cu complexe interconexiuni structurale și cinetico-morfologice. Izolarea ipotetică a macromoleculei individuale, considerarea ei ca macrolanț capabil de nenumărate conformații și ignorarea frecvența a unor aspecte de interdependență la nivelul sistemelor macroscopice de fază condensată constituie modalități de abordare specifice mijlor studiilor privind structura și comportarea fizică a compuşilor macromoleculari.

Macromolecula (compusul macromolecular, polimolecularitatea, gradul de polimerizare și multe alte reprezentări conceptuale sau noțiuni definitorii se caracterizează prin elementele structurale probabilist-statistice concurente în dezvoltarea și existența lor. Adică, structura și tranziția conformațională sunt supordonate unor reguli și legături probabilist-statistice de participare și manifestare a entităților structurale într-o configurație

În mecanica statistică, sau în statistica conformațională a macromoleculei, se folosește ca unitate de măsură a segmentului statistic sau de segment Kuhn. Se definește ca fiind lungimea unui segment de lanț apt să dea o măsură a distanței dintre două puncte la distanța mică sau mare, cu cât este mai mică distanța, cu atât mai departe se resimte limitarea unghiului de rotație. Pentru un segment posibil în cadrul așa-numitului model de persistență, lungimea de persistență este egală cu jumătate din lungimea segmentului statistic,  $l_p = S/2$ , adică jumătatea lungimii  $S$ , a segmentului statistic.

53



Astfel, proiecția  $l_x$  a vectorului de lungime  $l$  pe axa  $Ox$  (fig. 24), cînd orientările oricărui vector din lanț sînt echiprobabile, are valoarea medie

$$l_x = \frac{l}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi (l \cos \theta) \sin \theta \cdot d\theta = 0, \quad (6)$$

iar valoarea pătratică medie

$$\langle l_x^2 \rangle = \frac{l^2}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi (\cos^2 \theta) \sin \theta \cdot d\theta = \frac{l^2}{3}. \quad (7)$$

Proiectînd pe  $Ox$  segmentele succesive din lanț se admite că

$$\langle l_x^2 \rangle^{1/2} = l/\sqrt{3}. \quad (8)$$

Se observă (fig. 25) că  $n_+$  proiecții au sensul axei, iar  $n_-$  sînt de sens contrar axei de referință  $Ox$  și astfel, conform condițiilor schemei convenabile se poate exprima proiecția

$$r_x = (n_+ - n_-) \cdot l/\sqrt{3} = q \frac{2l}{\sqrt{3}}, \quad (9)$$

unde

$$q = \frac{n_+ - n_-}{2}. \quad (10)$$

Fig. 25. Modelul de lanț



Probabilitatea  $W(n_+, n_-)$  a proiecției  $r_x$  se calculează știind că probabilitatea oricărui pas de proiecție pozitivă sau negativă este  $1/2$ ; cum  $n_+ + n_- = n$  și

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{n_+ + n_-} = \left(\frac{1}{2}\right)^n, \quad (11)$$

numărul modurilor de succesiune a segmentelor în lanț este

$$\frac{n!}{n_+!(n - n_+)!} = \frac{n!}{n_+! n_-!}, \quad (12)$$

Iar probabilitatea corespunzătoare devine

$$W(n_+, n_-) = \left(\frac{1}{2}\right)^n \frac{n!}{n_+! n_-!}. \quad (13)$$

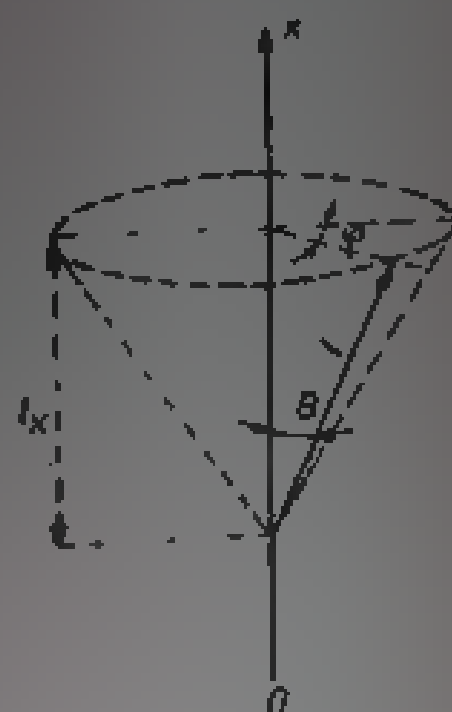


Fig. 24. Proiecția unui segment de lanț pe o axă.

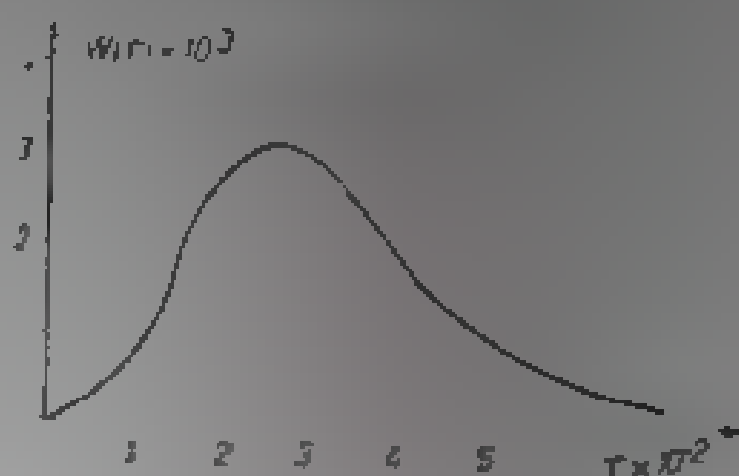
astfel funcția de distribuție spațială să ia forma:

$$W(n, r_x, r_y, r_z) dr_x dr_y dr_z = W(n, r_x) W(n, r_y) W(n, r_z) dr_x dr_y dr_z \\ = \left( \frac{3}{2\pi nl^2} \right)^{3/2} \exp \left( - \frac{3r^2}{2nl^2} \right) dr_x dr_y dr_z. \quad (23)$$

Întorcînd de la coordonatele carteziene la coordonatele sferice și integrînd se obține funcția de distribuție gaussiană:

$$W(n, r) dr = \left( \frac{3}{2\pi nl^2} \right)^{3/2} \exp \left( - \frac{3r^2}{2nl^2} \right) 4\pi r^2 dr. \quad (24)$$

Fig. 26. Curba funcției de distribuție a razelor  
a unui lanț cu articulații libere.



Curba funcției gaussiene (fig. 26) trece printr-un maxim care indică distanța cea mai probabilă a capetelor lanțului din  $n$  segmente de lungime  $l$  fiecare:

$$r_{\text{max}}^2 = \frac{2}{3} nl^2. \quad (25)$$

Valoarea medie a distanței  $r$  este calculabilă prin

$$\int_0^\infty r W(n, r) dr = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} nl. \quad (26)$$

Dacă se presupune că nu există capetelor lanțului cu articulații complet libere și se aplică relația

$$r = \sqrt{\frac{2}{3}} nl, \quad (27)$$

se constată că distanța dintre capetele lanțului este cu  $n$  ori mai mare în conformația complet aleasă ( $L^2 = 2nl^2/3$  în cazul lungimii de contur) decât în conformația de echilibru statistic ( $r = nl$ ).

Cazul  $r \gg nl$  rezultat din (24), este lipsit de sens fizic, iar valorile extreme ale parametrului  $r \sim n^{1/2}$  sînt mai puțin probabile.

Kuhn și Grunwaldt au ancorat modelul atribuindu-i un număr finit de segmente

Avind în vedere semnificația vectorială a dispunerii unităților în lanț și a distanței dintre extremitățile acestuia se scrie:

$$\vec{r} = \sum_i \vec{l}_i \quad (30)$$

Data fiind importanța imediată a parametrului  $r^2$  pentru estimarea extensibilității și a flexibilității mecanice se consideră

$$r^2 = \vec{r} \cdot \vec{r} = \sum_{i,j} \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \quad (31)$$

(suma după  $i$  și  $j$  se face de la 1 la  $n$ )

Valoarea pătratică medie include mediile produselor scalare  $\langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle$ , considerate pe toate conformațiile posibile ale lanțului condiționat de succesiunea sub unghi constant a legăturilor:

$$\langle r^2 \rangle = \sum_i l_i^2 + 2 \sum_{0 < i < j \leq n} \langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle \quad (32)$$

Condiția  $i < j$  impusă sumei duble după  $i$  și  $j$  duce la eliminarea termenilor echivalenți  $\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j$  și  $\vec{l}_j \cdot \vec{l}_i$  [17].

Calcularea expeditivă a parametrului  $r^2$  se face cu ajutorul tabloului din produse scalare  $\langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle$ , dispuse și corelate adecvat scopului urmărit.

$$r^2 = \begin{vmatrix} \langle \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_1 \rangle & \langle \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_2 \rangle & \dots & \langle \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_n \rangle \\ \langle \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_1 \rangle & \langle \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_2 \rangle & \dots & \langle \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_n \rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \vec{l}_n \cdot \vec{l}_1 \rangle & \dots & \dots & \langle \vec{l}_n \cdot \vec{l}_n \rangle \end{vmatrix} \quad (33)$$

Se observă că suma produselor scalare este pe diagonala tabloului este chiar primul termen din membrul doi al relației (32). Se remarcă, de asemenea, echivalența produselor scalare dispuse simetric față de diagonală; fiecare din cele două părți triunghiulare separate de diagonală conține produse scalare totalizând  $\sum_{i,j} \langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle$ . Suma elementelor diagonale  $\sum \langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_i \rangle = nl^2$  (când  $l_i = l_j = l$ ) și a elementelor cuprinse simetric de o parte și de alta a aceleiași diagonale comportă relația convențională

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 + 2 \begin{vmatrix} \langle \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_2 \rangle & \dots & \langle \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_n \rangle \\ \langle \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_3 \rangle & \dots & \langle \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_n \rangle \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \langle \vec{l}_{n-1} \cdot \vec{l}_n \rangle \end{vmatrix} \quad (34)$$

articulați liberi. În cazul lanțului polimetilenic cu legături  $C_1 - C_2$  valoarea unghiului  $\theta = 70^\circ 32'$ ,  $\cos \theta = 1/3$  și

$$\langle r^2 \rangle = 2nl^2 \quad (44)$$

se constată că invarianța unghiului de valență duce la creșterea distanței  $\langle r^2 \rangle$  de două ori față de corespunzătoare a aceluiași lanț, iar presupus din unități articulate liber.

Cercetările efectuate de Wall, Benoit și alții confirmă și dezvoltă rezultatele obținute pe baza modelului lui Eyring, permițând asamblarea procesului rotațiilor interne cu un proces de tip Markov. Astfel în exprimarea funcției de distribuție a distanței  $r$  se adăugă probabilitatea unei tranziții cu probabilitatea efectuării unei rotații interne libere, se poate scrie

$$W(r) dr = \left( \frac{3}{2\pi r_{pr}^2} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{3r^2}{2r_{pr}^2} \right) 4\pi r^2 dr \quad (45)$$

observând că

$$r_{pr}^2 = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \quad (46)$$

**3.2.2. Distanța  $r$  dintre două unități carecure** constituie un parametru de primă interes în exprimarea riguroasă a parametrului funcțional  $r$ . În același lanț polimetilenic porți considerăm doi atomi  $C_1$  și  $C_2$ , distanța lor este chiar lungimea vectorului  $\vec{r}$  și se exprimă prin  $r$  după

$$r^2 = \sum_{i=1}^n \vec{r}_i^2 = 2 \sum_{i=1}^{n-1} \vec{r}_i^2 \quad (47)$$

Probabilitatea ca un segment  $\vec{r}_i$  să se afle în intervalul  $dr_i$ , situat la distanța  $r_i$  de segment  $\vec{r}_{i-1}$  este proporțională cu  $W(r_i) dr_i$ . Dacă  $x_i$  și  $y_i$  sunt componentele vectorului  $\vec{r}_i$ , atunci  $dr_i$  poate fi considerat volumul elementar  $dx_i dy_i dz_i$ . Funcția  $W(r_i)$  se poate astfel adapta unei perechi de atomi, sau de substanți, fiind de tip gaussian ca și funcția  $W(n, r)$ . Când  $i = 1$  la valori mai mari decât valoarea respectivă  $n = 1$  sau  $n = 1 - 20 \approx 5$  legăturile sunt libere și  $W(r_i)$  este proporțională cu funcția gaussiană  $e^{-r_i^2}$ . Lanțurile scurte nu pot face obiectul acestei analize distributive.

**3.2.3. Raza de girație a macromoleculii**  $r_g$  este un parametru important pentru descrierea și explicarea comportamentului macromoleculare. Segmentul de lanț cu masa  $m$  și centrul de greutate  $C_g$  al macromoleculii (Figura 28) ajută la descrierea și explicarea comportamentului macromoleculare polimerice definită prin relația

$$r_g^2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^n m_i s_i^2 \quad (48)$$

unde vectorii  $s_1, s_2$  și  $s_n$  reprezintă respectiv, prima unitate a lanțului de  $C_m$ , cea și altă unitate, precum și unitățile  $s_i$  care se află în relația evidentă (în ipoteza că  $m_1 = m_2 = \dots = m_n = m$ )

$$\vec{s}_i = \vec{r} + \vec{s}_1 \quad (49)$$



Aceasta este una din căile stabilirii unei relații între doi parametri de bază pentru descrierea macromoleculi. Se arată astfel că raza de girație (sau, de inerție) a macrolanțului segmental este de circa 2,5 ori mai mică decât distanța  $r$ .

În acest context, prezintă interes și legea de distribuție a segmentelor lanțului față de  $C_m$ . Ishihara, Debye și Bueche [18, 19] au elucidat caracterul distribuției considerind densitatea  $\rho_s$  a segmentelor aflate la distanța  $d$  față de  $C_m$ .

$$\rho_s = A \exp(-B^2 d^2). \quad (59)$$

$A$  și  $B$  au valori care depind de  $s$ ,  $r$  și  $n$ , conform relației (58). Distribuția este cvasigaussiană:

$$\rho_s = n \left( \frac{9}{\pi \langle r^2 \rangle} \right)^{3/2} \exp \left( - \frac{9 d^2}{\langle r^2 \rangle} \right) \quad (60)$$

satisfăcând concordanța necesară dintre model și lanțul real.

Astfel  $r$ , cât și  $s$  intervin în definirea densității și distribuției segmentelor. Raza de girație devine astfel o măsură a domeniului de evoluție conformațională a macromoleculi.

**3.2.4. Momentele de distribuție** se adaugă parametrilor anterior menționați în diferite corelații, contribuind la aprofundarea cunoașterii macromoleculi reale. Parametrul  $\langle r^2 \rangle$ , spre deosebire de  $r$ , caracterizează mai bine mobilitatea conformațională a macromoleculi, constituind prin aceasta un moment de distribuție. El este un moment de distribuție de ordinul doi, ca și  $\langle s^2 \rangle$ , dat fiind că ajută elucidarea mecanismelor de corelare a direcțiilor vectorilor consecutivi din produsele scalare  $\langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle$ .

Considerarea variabilei  $r$  la puterea a patra, a șasea etc. și deci, introducerea unor momente de distribuție de ordin superior mărimii  $\langle r^2 \rangle$  vizează obținerea de informații suplimentară în legătura cu starea și comportarea macromoleculi reale. Aproximările de ordin superior amănunțesc astfel rigoarea și calitatea interpretării științifice. Alături de perturbări cauzate de acțiuni externe sau de efecte microdinamice se pot afla, în particular, prin  $r_0^2$ ,  $s_0^2$ ,  $r_0^4$  etc.

**3.2.5. Raportul caracteristic** intervine uneori în descrierea stării macromoleculi, corelații care se fac cu momentele de distribuție printr-o relație de definiție de forma  $R_g^2 = \langle r^2 \rangle_0 / n$ . Acest raport este egal cu unitatea pentru toate valorile  $n$  ale lanțului segmental cu arta lăți limitare și neperturbat. Acesta depinde însă de  $n$  când se intră în calcul momente de ordin mai mare, devenind, de exemplu

$$R_g^{(2)} = \frac{\langle r^4 \rangle_0}{n^2 l^4}. \quad (61)$$

Cu ajutorul parametrilor cunoscuți se pot corela caractere de structură și de interacțiune intramoleculară, interatomică sau intersegmentală. Astfel, se poate exprima raza de girație neperturbată în funcție de numărul legăturilor  $n$  sau de numărul  $j = 1$  al atomilor unei carbocatene. Considerind relația  $\langle r_{j,j+1}^2 \rangle = (j+1)^2 l^2$  valabilă când se ține seama de interacțiunea atomilor  $j$  și  $j+1$ , distanța în lanț  $j$  poate servi adesea datelor cazului examinat [17] că:

$$\langle s^2 \rangle_0 = \frac{l^2}{(n+1)^2} \sum_{j=1}^n (j+1) = \frac{l^2}{(n+1)^2} \sum_{j=1}^n j = \frac{l^2}{(n+1)^2} \sum_{j=1}^n \frac{j(j+1)}{2}. \quad (62)$$

În realitate, interacțiunile moleculelor de bază sau ale substituenților poartă amprenta așa-numitelor *impediri sterice*, influente la nivelul unghiului de rotație internă virtuală.

Rotația internă este relativ frînată ca urmare a modului de dispunere reciprocă și de interacțiune a subunităților care compun unitățile repetitive. Analiza unei asemenea rotații în termenii geometriei ai figurii 29 rezultă, de fapt, în urmărirea evoluției unui atom  $C_i$  dintr-o secvență carbocatenară de trei legături.

Poziția atomului  $C_i$ , definită dependent de pozițiile reciproce ale atomilor  $C_{i-1}$ ,  $C_{i-2}$  și  $C_{i-3}$ , este ocupată de acesta cu o anumită probabilitate, legătura  $C_{i-1}-C_i$  nu este coplanară cu celelalte două. Limitarea mișcării atomului  $C_i$  pe cercul de bază al conului de valență reduce lungimea arcului descris și impune doi parametri semnificativi:

$$\langle \cos \varphi \rangle = \gamma \text{ și } \langle \sin \varphi \rangle = \varepsilon \quad (69)$$

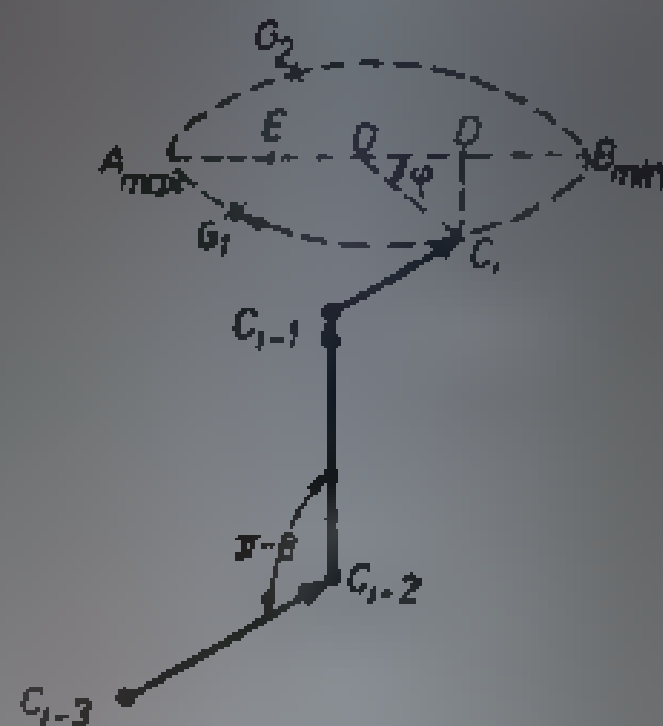


Fig. 29. Restricțiile rotamerizării.

care exprimă frînarea rotației în concordanță cu microconformațiile și cu interacțiunile substituenților. Așa se explică aparențele de poziții favorizate ale unor atomi sau substituenți în procesele elementare de rotamerizare.

Sînt bine cunoscute formele *trans* și *gauche* care decurg din cele trei poziții remarcabile ale atomului  $C_i$  pe cerc, în cazul carbocatenelor polimerice. Dacă  $C_i$  se află în  $E$ , cînd  $\varphi = 0$  sau  $360^\circ$ , secvența celor 4 atomi de carbon are forma *trans*, în poziția  $Q$ , corespunzătoare unghiului  $\varphi = 120^\circ$ , secvența este caracterizată de o altă energie de interacție conformațională și anume, aceea proprie formei *gauche*. În poziția  $A$ , deci cînd  $\varphi = 180^\circ$  atomul  $C_i$  se află la distanță minimă de atomul  $C_{i-2}$  și secvența dată are forma *cis*, caracterizată de o interacțiune negativă între atomii extremi și de o mică mică stabilitate conformațională. În poziția  $C$ , caracterizată de  $\varphi = 240^\circ$ , energia de interacție proprie conformației  $n = 2$ , este egală cu aceea a formei simetrice  $C_1$ , la condiția ca substituenții atomilor secvenței să nu fie influențate de dispunerea diferită a substituenților din afara acestei secvențe.

Estimarea energiei este afectată propria unei microconformații de rotimer, sau de secvența de lanț care o are, fiind afectată de particularitățile sterice ambiante, de flexibilitatea moleculei și de eventuala sa ramificare. Dispunerea și frecvența substituenților în lanț influențează rotamerizarea. Unghiul  $\varphi$  poate avea valori diferite în timpul rotației, la altul, dar apropiate de o anumită valoare medie. Efectele sterice locale și valțarea rotațiilor dintr-un lanț dau caracter statistic parametrilor  $\gamma$  și  $\varepsilon$ , care intervin în exprimarea cantitativă a restricțiilor de rotamerizare.

Probabilitatea unei valori a unghiului  $\varphi$ , caracteristică pentru un proces de rotamerizare a unui macrolanț în totalitatea sa, depinde și de alți factori influenți, cum sînt temperatura, tensiunile mecanice, prezența și natura unor ingredienți etc.

Constatînd că în cazul rotației libere,

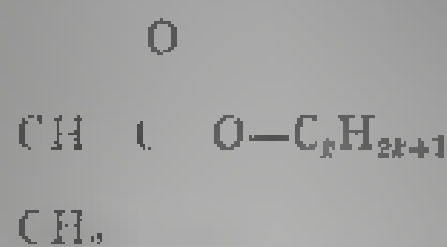
$$\gamma = 0 \quad (70)$$

probabilității relative a unor poziții ale acestora, în procesul rotamerizării. Așa, de exemplu, un lanț alifatic constituit din mai multe entități de formă *trans* decât cele de formă *cis*, mai scurte, are distanța medie  $r$  mai mare decât același lanț, cu formă *cis* predominantă în șirul entităților.

Interacțiunile de schimb ale radicalilor, ca și influențele specifice ale *para-* și *orto*-izomerilor din lanț afectează local procesul rotamerizării și odata cu aceasta, valoarea parametrului  $r$ . Unghiurile de valență și legăturile sunt deformată ca urmare a tensionării lanțului în care perturbările rotației interne se manifestă din cauzele menționate. Particularitățile de regularitate care decurg din succesiunea cap-coadă a entităților structurale, ca și cele de stereoregularitate sau tacticitate generate de alternarea așezării radicalilor față de planul lanțului întins se adaugă și ele cauzelor echivalente cu împiedicările sterice în efectuarea rotațiilor interne.

Rotațiile interne sunt afectate de caracterul diizotactic, disindiotactic sau  $X = 170^\circ$   $Y$ —sindiotactic al succesiunii și alternanței în lanț, proprii rotamerilor care conțin substituenți  $X$  și  $Y$ . Radicalii laterali de tip  $X$ ,  $Y$  etc. influențează prin prezența și natura lor, atât ordinea în apropiere cât și ordinea la distanță a lanțurilor flexibile. Regularitatea și stereoregularitatea conformerilor în lanț pot constitui elemente favorabile cristalizării polymerilor în anumite condiții; chiar și structurile neordonate pot cristaliza dacă entitățile macrolanțurilor conțin grupe OH caracterizate de raze Van der Waals apropiate de raza atomului H. Asemenea constatări și altele duc la concluzia că rotațiile interne puternic frânate apropie lanțul de o conformație relativ stabilă, mai propice în comparație cu celelalte, propriei cristalinității polymerului.

Din acest punct de vedere, exemplul polymerilor acrilici



devine semnificativ, astfel polimerii care au  $k \leq 3$  cristalizează în mod obligatoriu, în timp ce pentru  $4 \leq k \leq 10$ , cristalizarea este practic imposibilă, independent de condiții. Polibutylacrilatul ( $k = 4$ ) constituie un elastomer tipic pentru acești polimeri.

În cazul  $k > 10$ , ramificarea lanțurilor, și nu tacticitatea lor, este responsabilă de tendința de cristalizare a polimerilor respectivi. Radicalii parafinici din asemenea lanțuri împiedică rotația internă și înlesnesc o anumită reticulare și cristalinizare în polimeri deci înconsistente împachetări.

Am mai avut permanent în vedere conceptul de împiedicare sterică în evoluția conformerilor ca rotameri, sau izomeri de rotație, mai ales prin semnificația sa energetică decât cea geometrică. Viața unui izomer de rotație, ca formă sau loc, manifestare a unui conformer întrezărează prin parametrii de stabilitate și labilitate în puse, nu atât de considerente sterice cât de interacțiuni de schimb. Într-un lanț real, izomerii adiacenți și opuși, de tip *gauche* de exemplu, nu sunt obligatoriu echivalenți din punct de vedere energetic și o asemenea observație poate fi pusă pe seama diferenței interacției lor de schimb.

Considerarea celor mai importante particularități fizico-structurale și bilanțuri energetice implicate în rotația internă relativ frânată a unui conformer presupune de regulă, introducerea unei funcții de potențial  $U(\varphi)$ , aptă să descrie variația energiei potențiale de interacție cu unghiul  $\varphi$ . În general, formu-

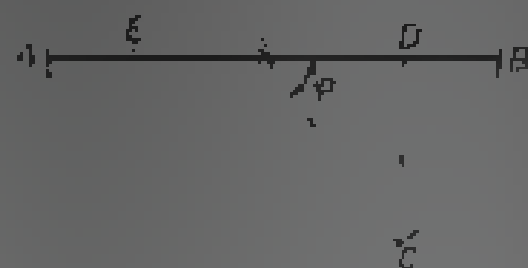
Revenind la unul din parametri menționați ca importanți, în estimarea probabilității  $W(\varphi)$  se constată că

$$\frac{OD}{OB} = \gamma \quad (75)$$

reprezintă prin mărimea  $OD$  o măsură a abaterii de la starea complet dezordonată a macrolanțului subordonat funcției potențiale  $U(\varphi)$ .

Din figura 30 se deduce simplu că

$$\frac{OD}{OB} = \cos \varphi. \quad (76)$$



Ținând seama de unele precizări anterioare se poate scrie:

$$\frac{\langle OD \rangle}{OB} = \langle \cos \varphi \rangle = \gamma. \quad (77)$$

Fig. 30. Definirea parametrului  $\gamma$  prin elementele bazei conului de variație.

Mărimea  $\gamma$  se calculează cunoscând legătura dintre  $U(\varphi)$  (care se identifică în circumstanțele relatate cu așa numita *energie de activare*  $E_a$ ) și unghiul  $\varphi$ :

$$E_a = E_a(\varphi). \quad (78)$$

Cunoscând forma funcției  $E_a(\varphi)$  și rezolvind integrala

$$\int_{-\pi}^{\pi} W(\varphi) \cos \varphi d\varphi = \langle \cos \varphi \rangle = \gamma, \quad (79)$$

se ajunge la o expresie adecvată cazului examinat, pentru  $\langle r^2 \rangle$ .

### 3.3.2. Lanțul cu împiedicare simetrică a rotamerilor

Bresler și Frenkel [3], înagrand modelul de lanț cu rotameri asimilabil unor oscilatori de torsiune, au considerat că din cauza unor restricții puternice, aceștia oscilează cu amplitudine mică în jurul minimumului de energie potențială. În aceste condiții, restricțiile antagoniste ale oscilațiilor de torsiune intervin cu o probabilitate de simetrizare a pozițiilor extreme mai mare decât în cazul unor amplitudini mari de oscilație. Calculul distanței pătratice medii dintre extremitățile lanțului  $\langle r^2 \rangle$  se face, pentru un asemenea model, pornind de la relația de recurență:

$$\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_{i+k} \rangle = \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_{i+k-1} \rangle (1 - \gamma) \cos \theta + \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_{i+k-2} \rangle \gamma, \quad (80)$$

care conduce la relația intermediară

$$\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_{i+k} \rangle = l^2 \frac{\cos \theta - q_2}{q_1 - q_2} q_1^k - l^2 \frac{\cos \theta - q_1}{q_1 - q_2} q_2^k. \quad (81)$$

Mărimile  $q_1$  și  $q_2$  sînt rădăcinile ecuației de gradul doi.

$$q^2 - [(1 - \gamma) \cos \theta] q - \gamma = 0. \quad (82)$$



timp cât mișcarea termică nu îl perturbă. Bariera de potențial  $U_0 = U_{\max} - U_{\min}$  este, la temperaturi suficient de joase, mult mai mare decât  $kT$ , astfel încât rotamerizarea este practic nulă și lanțul este rigid. Legătura  $C_{i-1} - C_i$  în poziția de energie minimă execută numai o mișcare de oscilație, rotamerul devenind oscilator de torsiune. Datorită acestor mici oscilații ale entităților, lanțul mai prezintă o oarecare flexibilitate. Când  $T \rightarrow 0$ , pot avea loc tranziții de ordinul doi și pentru a indica starea singulară a entităților lanțului se substituie probabilități  $W(\varphi)$  așa-numita funcție delta  $\delta(\varphi)$ , anulându-se peste tot, în afară de  $\varphi = 0$ .

Ținând seama de condiția de normare a acestei funcții,

$$\int \delta(\varphi) d\varphi = 1 \quad (90)$$

și de caracteristica ei, se obține:

$$\langle \cos \varphi \rangle = \int_{-\pi}^{+\pi} \delta(\varphi) \cos \varphi d\varphi = 1. \quad (91)$$

Formula lui Taylor conduce, după relația (91), la  $\langle r^2 \rangle = \infty$ , având coar semnificația decurgând din cazul limită descris de  $\delta(\varphi)$ .

De fapt,  $\langle r^2 \rangle \rightarrow \infty$  când  $\gamma \rightarrow 1$ , adică atunci când  $1 - \gamma \ll 1$ .

În asemenea circumstanțe, se ajunge de la formula lui Taylor la o relație stabilită de Bresler și Frenkel:

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} = \frac{2}{1 - \gamma}, \quad (92)$$

adecvată evaluării dimensiunilor lanțurilor macromoleculare semirigide. Flory [17] și mulți alți cercetători prodigioși pentru dezvoltarea statisticii conformaționale, ca bază teoretică a fizicii polimerilor, consideră că unghiurile  $\theta$  și  $\varphi$  sînt de ajuns pentru o descriere deplină a procesului rotamerizării lanțului real. De altfel, între  $\gamma$ , ca medie a cosinusului unghiului de rotație internă și energia de frînare a rotației interne a rotamerilor independenți există o relație de definiție:

$$\gamma = \langle \cos \varphi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \exp[-U(\varphi)/kT] \cos \varphi d\varphi}{\int_0^{2\pi} \exp[-U/kT] d\varphi}. \quad (93)$$

Oricum, formulele de bază ale statisticii conformaționale, ca și modelele atașate lor nu pot satisface integral mulțimea condițiilor de stare și de comportare ale fiecărui tip de conformație macromoleculară. Este edificatoare, în acest sens, reprezentarea diagramatică a comenturilor de apacție ale formulelor (86), (87) și (88), făcută de Volkenstein, în figura 31 departajarea acestor domenii poate fi creditată cu o precizie de 5%. Se observa că în dependența de  $\gamma$  formula (86) are aria de aplicabilitate cea mai mare (b). Aria f este subordonată unei relații de tip Eyring. Domeniile c și d ilustrează cazuri relativ restrînse.

Rigiditatea macrolanțului real este indicat să se estimeze însă printr-un parametru definit cu precădere de dimensiuni proprii lanțului neperturbat, adică

$$\mathcal{R} = \frac{\langle r^2 \rangle_0^{1/2}}{\langle r^2 \rangle_0^{1/2}} \quad (96)$$

unde numitorul privește dimensiunea adecvată rotamenzării absolut libere, când  $\gamma = 0$ . Criteriul rigidității conformaționale, enunțat prin dimensiunile statistice neperturbate, este relativ și perfectibil. Totuși, molecula polimeră reală, ca entitate fundamentală pentru un mediu continuu cu pronunțat caracter de solid rigid, tinde spre o conformație favorabilă „înghețării” structurii, când  $\mathcal{R} < 1$ .

În estimarea realistă a flexibilității macrolanțului real cu rotameri împiedcați simetric, în raport cu forma lor *trans*, se ține seama, în primul rând, de corelarea orientării spațiale echilibrate a entităților repetabile în termenii interacțiunilor lor atât apropiate cât și îndepărtate. De fapt, un lanț este cu atât mai rigid, cu cât este mai întinsă corelarea orientării spațiale a rotamerilor de-a lungul său.

### 3.3.3. Rotameri disimetrii

Lanțurile cu grupe asimetrice  $\alpha$ , tip  $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$  sau  $(-\text{CHR}-\text{CHR}-)_n$ , în comparație cu lanțurile prezentând o împiedicare simetrică a rotației interne, ca polietilena  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$  și otiv simetric  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ , nu se înscriu integral în teoria rotamenzării cauzate. Asimetria substituenților și celelalte particularități ale tacticității sau atacticității lanțurilor cu stereozomerie propice rotamenzării disimetrice comportă algoritme de calcul, destinate estimării parametruului  $\langle r^2 \rangle$ , complicate și de valoarea diferită de zero a celui de-al doilea parametru specific rotamenzării frânate

În principiu, relațiile de bază ale statisticii conformaționale pentru lanțurile din rotameri simetric frânați devin aplicabile lanțurilor asimetrice dacă în reformularea lor corespunzătoare disimetriei rotamerilor se ține seama de necesitatea introducerii în calcule a mărimii  $\langle \sin \phi \rangle = \epsilon$ .

Studiile și calculele efectuate de Lifson, Volkenstein, Ptitsin, Nagai, Benoit și mulți alții, preocupați de ameliorarea relatării calitative și cantitative referitoare la diversele tipuri structural-conformaționale specifice sistemelor macromoleculare, privesc direct sau indirect și efectele asimetriei lanțurilor.

Pentru o structură izotactică cu moleculă de bază  $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ , în care radicalul poate fi  $\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  etc., caracterizând respectiv, polichlorura de vinil (PCV), polipropilena (PP) sau polistirenul (PS), dovezi semnificativă, după calcule prodigioase, formula

$$\langle r^2 \rangle = n l^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \cdot \frac{1 - \gamma^2 - \epsilon^2}{(1 - \gamma^2 + \epsilon^2)} \quad (97)$$

Asimetria substituenților  $\alpha$  lanț și disimetria rotamerilor din secvențele sindiotactice sînt redată relativ restrîns în formula prin care se exprimă

$\langle r^2 \rangle$  printr-o constantă  $C_{0\gamma\epsilon}$  care arată de câte ori se cuprinde parametrul aferent lanțului cu articulații libere, dat prin  $n$  și  $l$ , în mărimea omologului său condiționată de restricțiile  $\theta$ ,  $\gamma$  și  $\epsilon$ . Astfel, relația stabilită în termenii anteriori,

$$\langle r^2 \rangle = C_{0\gamma\epsilon} n l^2, \quad (104)$$

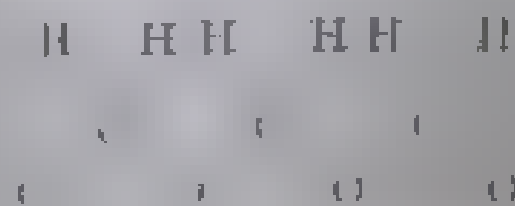
aplicată polistirenului izotactic, conduce la concluzia că valoarea mării  $\langle r^2 \rangle$  atașată macrolanțului cu rotamerizate restrictivă este de 1,32 ori mai mare decât cea corespunzătoare aceluiasi lanț, dar cu articulații libere, în acest exemplu,  $C_{0\gamma\epsilon} = 1,32$ .

### 3.3.4. Implicații și consecințe ale izomeriei rotaționale

Descrierea riguroasă a stării și conformației unei macromoleculi cu  $n$  legături de lungime  $l_i$  și unghiuri de valență  $\theta_i$ , comportă cunoașterea particularităților esențiale ale setului de unghiuri de rotație internă  $\{\phi_i\}$ . Într-un lanț oarecare, unghiurile  $\phi_i$  pot fi mai mari sau mai mici, în funcție de împiedicările sterice proprii fiecărei legături. De exemplu, prima și ultima legătură a lanțului au o anumită autonomie față de legăturile  $l_2, l_3, \dots, l_{n-2}, l_{n-1}$ , care participă diversificat la procesul de rotamerizare frînată, de pildă cum sînt învecinate steric cu atomi și substituente din alte entități chimice în microconjugectura locală de influențe specifice. Așadar fluctuatelor lungimii legăturilor și unghiurilor de valență în condițiile mișcării termice, li se adaugă și fluctuațiile unghiurilor de rotație internă consecutivă a influențelor locale menționate. Se estimează că la temperatură ordinară, amplitudinea oscilațiilor termice ale legăturilor este de circa  $3^\circ$  (cu lungimea lor încă aproximativ  $\approx 0,05 \text{ \AA}$ ) [17]. În același timp fluctuațiile medii ale unghiurilor de valență sînt cuprinse între  $\pm 3^\circ$  și  $\pm 5^\circ$ . Considerentele de simetrie a oscilațiilor și a valorilor egale, dar de semn contrar justifică admiterea unei conformații cînsuse de parametri stereochimici medii.

Unghiul  $\phi_i$  poate fi definit de unghiul diedru dintre planurile legăturilor  $l_{i-1}, l_i$  și  $l_i, l_{i+1}$ . Semnul său este pozitiv cînd rotația este dreaptă, adică atunci cînd  $\cos \phi_i > 0$  și negativ cînd  $\cos \phi_i < 0$ . Conformația *trans* a moleculei simple, care are o singură legătură internă, de rotație internă poate fi indicată prin  $\phi_i = 0$ , cînd legăturile  $l_{i-1}$  și  $l_{i+1}$  sînt paralele, iar vectorii atașați lor sînt de același sens, cu condiția  $\theta_{i-1} = \theta_i$ . Dacă  $\phi_i = 0$  pentru conformația *cis*, atunci cei doi vectori atașați legăturilor considerate au direcții și sensuri care nu favorizează o extremitate a lanțului în raport cu alta.

Conformația de lanț și mărimea  $\langle r^2 \rangle$  corespunzătoare ei pot fi afectate și de prezența în lanț a două tipuri sau specii de molecule de bază. Prezența cîmpurilor de lanț de lanțuri diferite sînt datorate adesea prin lungimile legăturilor și valori ale unghiurilor de valență diferite și ea se reflectă în unele lanțuri, lungimea legăturilor eterogene poate fi aceeași diferind însă unghiurile de valență. Forma *trans* a polietilenei se caracterizează prin alternanța regiunilor de conținut mare și mic al unghiurilor de valență pe cînd polioxetilena



de obicei aceste entități revin în starea anterioară acțiunii care a pus-o în mișcarea specifică, limitată de microconținutul acestora, se face de asemenea într-un timp susceptibil de delimitare. În condițiile examinării riguroase a atât de importantelor procese de relaxare. Entitatea structurală denumită *conformer*, sau *relaxomer*, după circumstanțele examinării, este ansamblul evoluției conformaționale a macromoleculei reale, devine în stadiul proceselor de relaxare un *relaxomer*. Se știe că timpul necesar revenirii la starea deprimată de relaxomer înaintea acțiunii instantanee constituie în teoria proceselor de acest gen așa-numita *perioadă de relaxare*.

În acești termeni, se atașează macromoleculei o perioadă de relaxare, având în vedere funcția de distribuție a relaxomerilor după durata existenței lor în conformația dată; această funcție,  $\mathcal{P}_r(t_i)$ , spectru al relaxărilor, satisface condiția de normare:

$$\int_0^{\infty} \mathcal{P}_r(t_i) dt = 1 \quad (105)$$

Comportarea rigidă sau flexibilă a unui macrolanț real depinde așadar și de modul relaxării entităților acestuia, care pot fi de aceeași natură sau pot varia prin reacții specifice într-un larg spectru relaxatoriu. O verigă, sau un segment de lanț, mai mic sau mai mare, intervine în relaxarea macromoleculei ca un relaxomer specific identificabil mai ales, cu un element cinetic decât ca un segment statistic. Mărimea segmentului cinetic depinde de viteza acțiunii perturbatoare. Schimbarea temperaturii afectează spectrul relaxomerilor, timpul de viață al acestora. Timpul de viață al relaxomerilor individuali se exprimă după o relație de tip boltzmannian

$$t_i = B_i \exp(E_{ai}/kT) \quad (106)$$

În care intervine energia de activare a procesului de relaxare  $E_{ai}$ , și mărimile  $B_i$  prin care se ține seama de compactura locală a relaxării, în funcție de ambianța relaxomerilor. Se va lua în considerare sensibilitatea sa, ilustrată de un anumit prag al energiei de activare.

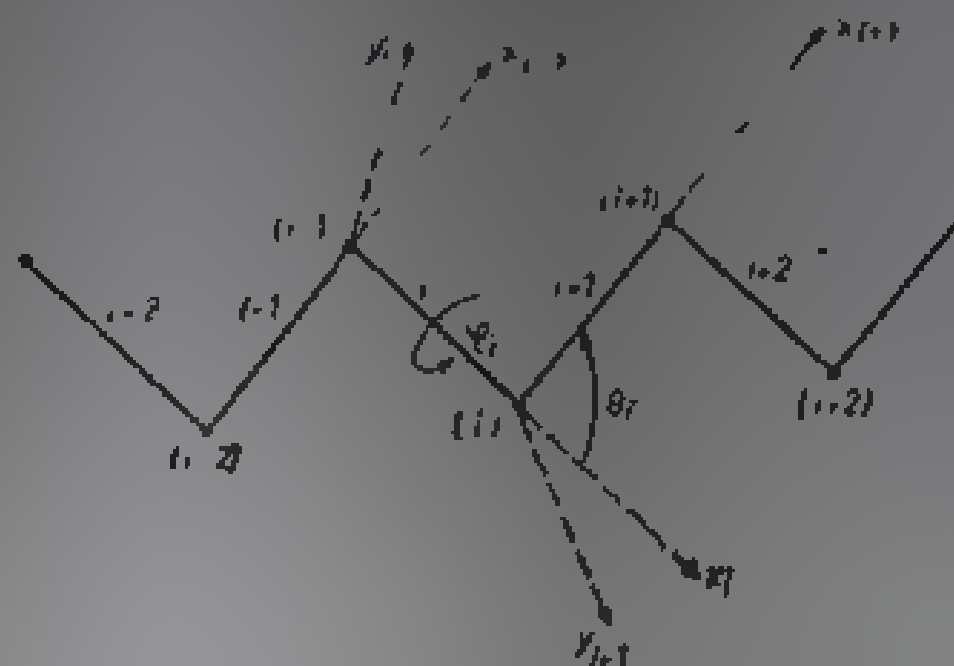
Se poate obține o cantitate de informații privind starea unui polimer, fie examinând la o temperatură dată  $T$  corelarea unui set de perioade de relaxare caracteristice, fie variind temperatura și menținând constantă frecvența de măsurare sau de suprapunere determinate pentru comportarea polimerului. Având în vedere existența de diferite frecvențe, procesele efective de relaxare relaxomerilor, în macrolanț, care pot fi interpretate revăzute ca fiind procese de variație privind particulele care au apropiat și se îndepărtează de starea de conformație conținând de obicei un grup funcțional sau atomilor aflați în apropierea stării și în care se realizează schimbări de poziție sau de orientare. Acest proces este stimulată și de modelarea unor efecte elastice sau de încleștare, pe baza celorlor mecanice elastice și de macrodeformații inverse la cauzat de acțiuni externe rapide, respectiv lente. În acest sens, spectrometriile relaxatoare, capătă valențe investigative comparabile prin eficiența lor cu unele metode moderne de R.M.N., R.E.S., spectrometrie în infraroșu etc. În fizica elastomerilor, sondajele în domeniul frecvențelor joase devin revelatoare în privința mobilității unor elemente structurale și a timpului lor de viață. În spectrul de relaxare, caracterul fluctuant al măsurărilor efectuate de anumite entități structurale



Relatarea cantitativă aptă să confere atât generalitate, cât și rigurozitate interpretării mecanismului complex de înlanțuire a legăturilor unui lanț real se bazează pe cadrul oferit de sistemele de coordonate carteziene atașate convenabil legăturilor secvenței ilustrative.

În schema geometrică (fig. 33) destinată înlesnirii calculelor presupuse de ea și de mecanismul examinat astfel, sînt considerate cîteva legături și indicate mîințele care determină succesiunea și evoluția lor în lanț. Se precizează că

Fig. 33 Corelarea legăturilor efective.



axa  $x_i$  a sistemului aferent legăturii  $i$ , constituie chiar suportul acesteia; axa  $y_i$  se află în planul legăturilor  $i-1$  și  $i$ , avînd sensul pozitiv ales astfel încît proiecția ei pe  $x_{i-1}$  să fie pozitivă. Sensul axei  $z_i$  respectă caracterul impus sistemului drept (direct) de axe carteziene. Norme analoage de orientare a axelor ortogonale sînt respectate și pentru celelalte legături din secvența dată.

Corelarea legăturilor consecutive presupune trecerea, de exemplu, de la sistemul de calcul aferent vectorului  $\vec{V}$  la sistemul atașat vectorului  $\vec{V}'$ , imediat următor în secvența de vectori concordantă scopului propus. Pentru aceeași, se admite că vectorul-unitate al vectorului orientat după axa  $x_{i+1}$  are componentele

$$\begin{bmatrix} \cos \theta_i \\ \sin \theta_i \cos \varphi_i \\ \sin \theta_i \sin \varphi_i \end{bmatrix} \quad (107)$$

în sistemul  $i$  de coordonate carteziene  $x_i, y_i, z_i$ .

În mod analog se scriu componentele de indice  $i$  ale versorului de orientare  $y_{i+1}$

$$\begin{bmatrix} \sin \theta_i \\ -\cos \theta_i \cos \varphi_i \\ -\cos \theta_i \sin \varphi_i \end{bmatrix}, \quad (108)$$

ca și cele corespunzătoare orientării după axa  $z_{i+1}$

$$\begin{bmatrix} \sin \varphi_i \\ -\cos \varphi_i \end{bmatrix}. \quad (109)$$

sistem de coordonate ca și  $\vec{l}_i$ . Eyring [22] și Oka [33] au demonstrat relația

$$\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j = l_i^2 (T_1 \dots T_{j-1}) \vec{l}_j, \quad (115)$$

transcrisă și sub forma

$$\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j = l_i l_j [100] (T_1 \dots T_{j-1}) \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = l_i l_j (T_1 \dots T_{j-1})_{11}, \quad (116)$$

spre a evita confuziile care decurg din folosirea aceluiași simbol, atât pentru vector, cât și pentru vectorul-coloană. Indicele 11 atașat ultimei paranteze din relația (116) indică elementul 1,1 al înmulțirii matriceale.

Media proiecției legăturii  $i$  pe vectorul unitate, afectat suportului legăturii  $j$ , se exprimă prin elementul 1,1 al produsului matriceal, mediat după toate conformațiile:

$$\langle \vec{l}_i \vec{l}_j \rangle = l_i l_j \langle T_1 \dots T_{j-1} \rangle_{11}. \quad (117)$$

Valoarea medie a produsului matricelor ortogonale din (117) poate fi redată sub forma:

$$\langle T_1 \dots T_{j-1} \rangle = \frac{\int \dots \int (T_1 \dots T_{j-1}) \exp [-E\{\vec{l}\}/RT] d\{\vec{l}\}}{\int \dots \int \exp [-E\{\vec{l}\}/RT] d\{\vec{l}\}}. \quad (118)$$

În expresia acestui produs matriceal  $E\{\vec{l}\}$  reprezintă energia conformațională  $\{\vec{l}\}$ ,  $R$  — constanta universală a gazelor și  $T$  — temperatura absolută. Integrarea de la numărător se referă la fiecare din elementele produsului matriceal; integralele se efectuează pe toate unghiurile de rotație.

Vectorii produsului scalar, calculabil după relații de genul celor arătate în diferite circumstanțe, pot fi într-un caz momente de dipol  $\vec{\mu}_i$  și  $\vec{\mu}_j$ , solidar încorporate legăturilor  $i$  și  $j$  prin anumiți substituenți. Relația (115), demonstrată de Oka, devine în acest caz

$$\langle \vec{\mu}_i \vec{\mu}_j \rangle = \vec{\mu}_i^T (T_1 \dots T_{j-1}) \vec{\mu}_j \quad (119)$$

a undă și ea un caracter general prin absența unei limite în privința interdependențelor sau autonomiei potențialelor de rotație internă.

Unghiurile de valență  $\pi - \theta_i$  pot fi și ele considerate variabile, rămânând invariabilă doar lungimea legăturilor lanțului analizat în condițiile relației (117).

Se poate conchide că matricea  $T_i$ , care transformă vectorul atașat legăturii  $i+1$ , cu sistem propriu de axe, raportându-l la axele sistemului legăturii  $i$ , prezintă o generalitate remarcabilă a cadrului real de corelare a legăturilor reale. De regulă, matricea ortogonală poate fi determinată ca o funcție, exclusivă de parametrii geometrici  $\theta_i$  și  $\varphi_i$ , implicați în corelarea legăturii  $i+1$  cu legătura  $i$ .

Aplicabilitatea matricei  $T_i$  apăsă noi extensiv fiind două sisteme,  $x, y, z$  și  $x', y', z'$ , legate convenabil pot fi rotite unul în raport cu altul în așa fel încât să se substituie sau să devină paralele. Astfel, prin rotirea sistemului  $x, y, z$  în jurul axei  $z$  cu un unghi  $\alpha'$ , axa  $x$  poate deveni coincidentă sau paralelă cu

Caracterul restrictiv al rotației sau al orientărilor spațiale posibile este redat de regulă, prin probabilitatea ca unghiul  $\varphi_i$  să se găsească între  $\varphi_i$  și  $\varphi_i + d\varphi_i$ .

$$W(\varphi_i) d\varphi_i = \frac{1}{z_i} \exp \left[ - \frac{E_i(\varphi_i)}{kT} \right] d\varphi_i \quad (125)$$

Se menționează că  $E_i$  este energia unui mol de substanță la temperatura  $T$ , iar  $z_i$  reprezintă așa-numita *sună statistică de rotație* a legăturii  $i$ .

$$z_i = \int_0^{2\pi} \exp \left[ - \frac{E_i(\varphi_i)}{kT} \right] d\varphi_i \quad (126)$$

Într-o asemenea tratare statistică, o legătură poate fi asociată cu o moleculă prinsă într-un lanț de molecule de gaz condensat, lipsită de unele grade de libertate. Volkenstein și Ptitsin au definit, încă din anul 1955, o *funcție de partiție sau integrală statistică*:

$$Z = \frac{1}{8\pi^2} \int \dots \int \exp [-E_i(\vec{l}_i)/kT] \prod_i d\vec{l}_i \quad (127)$$

pentru a descrie caracterul complex al mișcării energiei reduse și al tipurilor entităților structurale în interdependența lor. Produsul  $\prod_i$  se referă la toate legăturile lanțului,  $i$  fiind  $1, 2, \dots, n$ .

Pentru o distanță  $r = |\vec{r}|$ , integrala conformației lanțului (127) presupune condiția

$$\vec{r} - \frac{1}{2} d\vec{r} \leq \sum \vec{l}_i \leq \vec{r} + \frac{1}{2} d\vec{r}, \quad (128)$$

în baza căreia se poate scrie

$$\int Z_r d\vec{r} = \int \dots \int \exp [-E(\vec{l}_i)/kT] \prod_i d\vec{l}_i \quad (129)$$

întrucât aceasta este egală cu  $\int \dots \int$  din ecuația (128),

iar  $Z_r$  reprezintă *integrala conformatională* a lanțului de lungime  $r$  constantă.

Revenind la caracterul extensiv al funcției  $Z$ , aceasta se poate exprima prin probabilitatea  $W_0(r) dr$  ca o extremitate a lanțului să se afle în elementul de volum dintre  $\vec{r}$  și  $\vec{r} + d\vec{r}$ , cealaltă fiind în originea sistemului de coordonate, adecvat scopului următor:

$$W_0(\vec{r}) d\vec{r} = Z_r d\vec{r}/Z. \quad (130)$$

Prin normarea probabilității, ultima ecuație integrată pe tot domeniul conduce la

$$Z = \int Z_r d\vec{r}. \quad (131)$$

În acest caz, etichetarea entităților sau legăturilor poate fi lipsită de sens, ca și indicele  $i$ ; în relația (135),  $n \rightarrow \infty$ .

Rezultatele obținute de Benoit și Doty [34], Taylor [35], H. Kuhn [36], Volkenstein și Ptîțin [37], Porod [38], Sack [39] și alții concretizează corespondența existentă între teoretizarea și calculele aferente diferitelor cazuri particulare ale stării și comportării lanțurilor macromoleculare și diversitatea efectelor reale și a consecințelor imediate ale acestora.

#### 3.4.4. Diverse interdependențe ale legăturilor de lanț și ponderile lor statistice

Independența legăturilor ca rotameri în lanțul real are mai ales un rol teoretic în dezvoltarea și efectuarea calculelor care privesc tratarea statistică a mecanismelor de conformație.

Datele și rezultatele teoretico-experimentale referitoare la interdependențele legăturilor și ponderea lor de intervenție în evoluția reală a macromoleculelor cu conformații de lanț sint, de obicei, furnizate de analiza spectroscopică, pe baza metodelor de spectrofotometrie în infraroșu, de difuzie combinată [40], de microunde, de difracție electronică [41] etc.

În studiul acestor interdependențe se ține seama de potențialele rotamerilor, de caracterul simetriei acestora, de vecinătatea lor cu legături duble etc. Astfel, în cazul unor molecule de bază care conțin  $\text{CH}_3$ , potențialele respective prezintă simetrie de ordinul trei și pot fi exprimate, într-o primă aproximație, sub forma:

$$E(\varphi) = \frac{E_0}{2} (1 - \cos 3\varphi). \quad (137)$$

Înălțimea barierelor de potențial  $E_0$ , adică diferența dintre valorile maxime și minime ale potențialului  $E(\varphi)$ , pentru moleculele din tabelul 3 va fi, de asemenea, date în kcal/mol.

Tabelul 3

Moleculă		Valori $E_0$ (kcal/mol)	
$\text{CH}_3$	1	1,0	0,0
$\text{CH}_2$	2	1,0	0,0
$\text{CH}$	3	1,0	0,0
$\text{C}$	4	1,0	0,0
$\text{N}$	5	1,0	0,0
$\text{O}$	6	1,0	0,0

O mărime interdependentă există la nivelul potențialului de frinare, ca urmare a repulsiei de tip Van der Waals a celor mai apropiați atomi X și Y

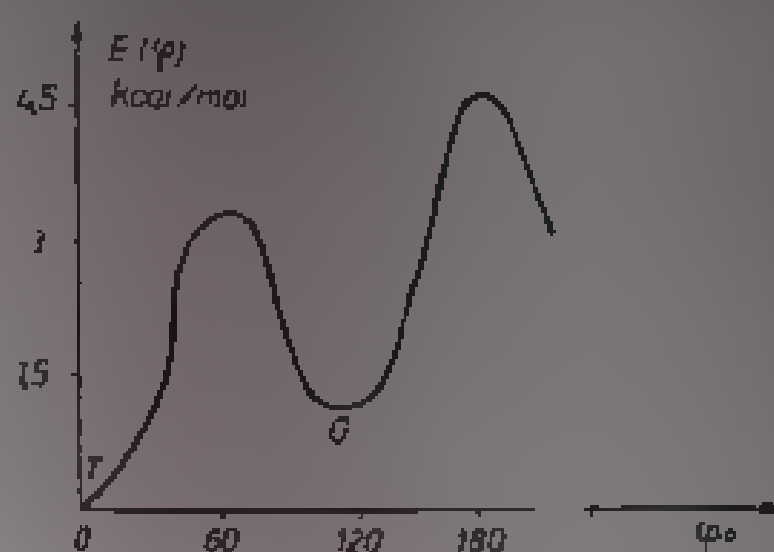
dintr-o microconformație  $\text{C} - \text{C}$ . Distanța  $d_{X-Y}$  dintre acești atomi influențează potențialul de frinare, ca fiind comparabilă cu suma razelor Van der Waals a perechii de atomi



conjuncturi potențialul de frinare nu este edificatoare dacă nu se bazează și pe unele date empirice, esențiale în descrierea rotamerizării.

În moleculele cu legături C—C se constată că valorile unghiurilor de rotație în domeniul potențialelor minime sînt preponderente față de cele ale potențialelor de valori maxime.

Fig. 34. Dependența  $E(\varphi)$  în cazul moleculei de *n*-butan



Interacțiunile necovalente și cele dipolare intervin decisiv în determinarea conformațiilor preferențiale ale moleculelor remarcabile prin legături de tipul P—N, Si—O [47], P—O.

Fiecare moleculă sau legătură se găsește în una sau alta din cele câteva stări de rotamizare discrete, conform aproximației adecvate teoriei izomerilor de rotație. Fluctuațiile în raport cu aceste stări discrete, care coincid cu potențialele minime, sînt suficient de mici pentru a fi neglijate.

Într-un caz particular, molecula de *n*-butan cu trei stări discrete poate constitui un exemplu, relativ simplu, de evidențiere a ponderilor statistice care caracterizează izomerii de rotație. În figura 34 este redată dependența  $E(\varphi)$  în cazul rotației moleculei de *n*-butan în jurul legăturii C—C. Se remarcă stările concordante formelor *trans* (*t*) și *gauche* (*G*) sau (*G*); conformațiile *gauche* decurg din forma *trans* prin rotații de aproximativ  $120^\circ$ , la dreapta și la stînga aceluiași stîl. Reprezentarea diagramatică este relativ deformată din cauza incompatibilității celor două forme (*G* și *G*); o valoare minimă corespunzătoare formei *G* se constată în această dependență, cînd  $\varphi = 12^\circ$ .

Suma statistică adecvată aproximației procesului de rotamerizare cu trei stări discrete, ale moleculei de *n*-butan, are expresia:

$$Z = (1 + g + g), \quad (138)$$

unde

$$g = G \exp\left(-\frac{E_G}{RT}\right). \quad (139)$$

Se notează cu  $G$  factorul preexponențial care, în acest caz, este practic egal cu unitatea. Din figura 34 se vede că diferența dintre potențialele minime (a gropilor de potențial), iar  $E_G$  reprezintă energia stării *gauche* în raport cu starea *trans*.

Relația (138), extinsă la cazul general al  $v$  rotameri, devine:

$$Z = z_1 + z_2 + \dots + z_v \quad (140)$$

unde  $z_1, z_2, \dots$  sînt așa-numitele *ponderi statistice*, care redau contribuțiile la suma statistică  $Z$  a fiecărui din cei  $v$  izomeri de rotație. Dacă, din considerente practice, se atribuie valoarea 1 contribuției  $z_1$ , iar celelalte ponderi statistice se

a molecule de genul celor examinate. Sensul rotației în jurul uneia sau a lea dintre legăturile care intră în configurația unei molecule de bază sau aparțin unor molecule adiacente, poate influența mecanismul de mișcare prin asemenea relații și ca atare, neglijarea sa denaturază rezultatele. Probabilitățile de rotație în același sens, sau în sens contrar, ale unui cuplu de legături nu sînt, de regulă, egale constatîndu-se în această privință că microconformații de tip  $G^+G^-$  și  $G^-G^+$  sînt relativ rar posibile.

### 3.4.5. Matricile ponderilor statistice pentru legături interdependente

Admitînd că  $v$  este numărul izomerilor de rotație care caracterizează potențialul rotației interne a legăturii și că lanțul din  $n$  legături are o energie conformațională  $E\{\varphi\}$ , se constată că pentru o corelare edificatoare a factorilor influenți într-o asemenea conjunctură, este necesar să se determine riguros caracterul conformației  $\{\varphi\}$ , condiționat de existența stărilor binare ale cuplurilor de legături adiacente, semnalate mai înainte.

Se recurge, în acest sens, la o modalitate de exprimare a energiei conformaționale totale ca sumă a energiei cuplurilor de legături adiacente

$$E\{\varphi\} = E_2 + E_{31} + E_{11} + E_{12} + \dots \quad (147)$$

Indicii termenilor din dreapta relației precedente se succed în acest mod ca urmare a aplicării unor norme de construire a unei scheme numerice din  $n - 2$  elemente obținute din  $v - 2$  izomeri de rotație: în baza unei asemenea scheme auxiliare, în determinarea conformației  $\varphi$  devine caracteristic un șir de numere:

$$2 \ 1 \ 1 \ 2 \ 2 \ 2 \dots$$

Dacă se admite că potențialul de rotație al oricărei legături  $i$  este dependent numai de  $\varphi_{i-1}$ ,  $\varphi_i$  și  $\varphi_{i+1}$ , această interdependență a legăturilor exclude interacțiunile la distanță mai mare.

În aceste circumstanțe, se impun subliniate câteva considerente și precizări, astfel în legătură cu succederea termenilor caracterizativi și reflectarea ormului termenilor cu referință la  $i - 1$  — întrucît prima din cei doi atașați fiecărui termen este identic cu ultimul din indice termenului precedent — primul  $i - 2$  și primul  $i - 1$  — cîît un indice, în timp ce un termen oarecare, al doilea, al treilea etc., are primul indice identic cu ultimul atașat precedentului, iar al doilea indice cu primul din cei doi ai următorului termen.

Similitudinea termenilor cu aceeași structură de tip  $\varphi_{i-1}\varphi_i\varphi_{i+1}$  și indicele termenilor atașați lor în relația (147) rezidă în faptul că potențialul de rotație internă al legăturii  $i$  depinde de unghiul  $\varphi_{i-1}$ .

Dacă se consideră  $\eta$  starea legăturii  $i$  și  $\xi$  — starea precedentei, atunci relația (147), pusă sub o formă mai generală, devine

$$E\{\varphi\} = \sum_{i=1}^{n-1} E_i(\varphi_{i-1}, \varphi_i) = \sum_{i=1}^{n-1} E_{\xi\eta} \quad (148)$$

Energia  $E_{\xi\eta} = E_i(\varphi_{i-1}, \varphi_i)$  trebuie considerată ca o contribuție la energia totală  $E\{\varphi\}$  în condițiile cuprinsă de stările  $\xi$  și  $\eta$  ale legăturilor  $i - 1$  și respectiv,  $i$ . Suma se face de la  $i = 2$  pînă la  $n - 1$ , avînd în vedere că primul termen este funcție numai de un unghi.

Analiza modelelor moleculare care presupun un număr mare de legături și de stări necesită combinații și extensii matriceale capabile să redea esența interacțiunilor la distanță și să illustreze convingător particularitățile stărilor ale subconformațiilor și ponderilor statistice ale acestora în ansamblul conformației de lanț.

Este concludent, din acest punct de vedere, exemplul furnizat de un triplet de legături obținut prin adăugarea la cuplu examinat mai înainte a legăturii 1-2. În acest caz, fiecărei legături  $i$  se pot atașa  $v^2$  stări și ordinul matricei ponderilor statistice crește de la  $v \times v$  la  $v^2 \times v^2$ . Extensile în acest sens devin adesea complicate și inoperante pentru aprofundarea cunoașterii riguroase a stării și comportării fizice propriu sistemului macromolecular real.

Suma statistică conformațională se exprimă în funcție de ponderea statistică a lanțului (151), sub forma generală:

$$Z = \sum_{\{\varphi\}} \Omega_{\{\varphi\}} = \sum_{\{\varphi\}} \prod_{i=2}^{n-1} z_{\varphi_i, \varphi_{i-1}} \quad (154)$$

Calcularea făcându-se după toate conformațiile. Pentru lanțuri constituite din mai mult de 20 de legături efectuarea calculului sumei statistice  $Z(z_{\varphi_i, \varphi_{i-1}})$  devine imposibilă, chiar recurgînd la mașini de calcul electronic rapide. Există totuși metode de calcul care permit calcularea sumei  $Z$  pentru lanțuri oricît de lungi, fără ca acestea să ceară eforturi mari.

Știind că ponderea statistică  $\Omega_{\{\varphi\}}$  a conformației  $\{\varphi\}$  determină posibilitatea relativă a realizării acestei conformații sau frecvența cu care ea se întâlnește în ansamblul statistic al moleculelor în echilibru se pune problema găsirii probabilității.

Prin definiție, probabilitatea ca molecula să aibă o conformație dată este egală cu raportul dintre ponderea statistică și suma statistică a tuturor conformațiilor posibile, suma conformațiilor impacate este suma statistică conformațională  $Z$  și prin urmare, probabilitatea conformației date se exprimă prin relația:

$$W_{\{\varphi\}} = \frac{\Omega_{\{\varphi\}}}{Z} = \frac{1}{Z} \prod_{i=2}^{n-1} z_{\varphi_i, \varphi_{i-1}} \quad (155)$$

Caracterul aprioric al unor probabilități, ca și existența probabilităților condiționate în modelul legăturilor unitare, sunt ilustrate specific în diferitele transcrieri matriceale, care conțin distinct și mecanismul ponderilor statistice. În cazul lanțului de lungime finită, probabilitatea condițională depinde de suma legăturii în raport cu extremitățile, precum și de distanța acestora.

Deși determinarea ponderilor statistice ale moleculelor în lanț amănunțite ca proces Markov, statistic condițională a macrolanțului nu satisface criteriile unui asemenea proces, susținută de alte interpretări. Într-un șir de evenimente care se succed ca într-un lanț Markov, fiecare element este caracterizat de o probabilitate condițională, dată fiind dependența sa de un număr finit de evenimente premergătoare. Influența acestor evenimente este pregnantă, pe cînd aceea a evenimentelor ulterioare evenimentului considerat este nulă.

Legarea și succesiunea tactică a moleculelor de bază sau a substituenților într-un lanț, împreună cu diversele mecanisme de rotamerizare își găsesc un

## Capitolul IV

### TEORIA FENOMENOLOGICĂ A ELASTICITĂȚII POLIMERILOR ÎNALT ELASTICI

#### 4.1 Reprezentări fenomenologice

Cunoașterea și utilizarea însușilor fizico-mecanice ale materialelor polimerice prezintă un deosebit interes pentru consolidarea conceptelor și reprezentărilor fenomenologice puse la baza teoriilor particulare, concurente în elaborarea unei teorii de ansamblu a elasticității cauciucăse.

Teoria clasică a elasticității, stabilind relații între sollicitarea mecanică și deformațiile mici ale materialelor elastice ordinare, nu poate cuprinde fenomenologia particulară a înaltei deformabilități, proprie sistemelor elastomere. Structura de lanțuri moleculare și caracteristicile fizice ale acestora nu mai presupun doar clasice relații lineare între constrîngerile aplicate și volumul elementar investit cu una sau două proprietăți, introduse prin postulate aferente teoriilor particulare folosite în analiza deformării totale a unei probe de material cu structură obișnuită, supusă acțiunii forțelor aplicate.

Elastomerii naturali, capabili de incomparabile extensibilități, ies primii prin comportarea lor fenomenologică din parametrii de aplicabilitate ai teoriilor limitate doar la deformări mici. Constatarea potrivit căreia deformarea produsă unui elastomer natural sau sintetic nu se stabilește la valoarea sa definitivă concomitent cu încheierea acțiunii deformante, ca și observația legată de influența exercitată asupra acestor deformări de sollicitări mecanice anterioare obligă la recuadrarea cantitativă a caracterelor în gîst al teoriei elasticității propriu-zise.

Fenomenele fizice mecanice și fizice experimentale au venit în întâmpinarea exigențelor elastomerilor în stări de înaltă deformabilitate, adaptat stării înalt elastice a unor materiale macromoleculare.

În prezent teoriile aplicabile comportărilor particulare ale elastomerilor substituie placemul teoriei clasice prin cel al fenomenului reversibil, introducînd extensi și parametrii. Metoda modernă de investigare experimentală, asociată înaltărilor fizice și cu exprimare matematică riguroasă devin în acest context deosebit utile pentru cunoașterea aplicabilității unei sau al altora dintre teoriile care avansează parametri semnificativi pentru proprietățile concurente în starea înalt elastică.

În teoria fenomenologică a proprietăților stării înalt elastice exprimarea matematică aceluiași caz din starea instantanee a deformării este explicată, în relația nemăsurată tensiune-deformare, printr-o funcție care leagă energia immagazinată de forțele elastice și de deformația produsă.

Analiza originii moleculare a proprietăților ajută descrierea moleculară a răspunsului rețelei macromoleculare la o acțiune deformantă exterioară, ea are la baza teoria termodinamic-statistică a stării înalt elastice, reprezentată caracteristic de parametri cinetico-structurali aflați în semnificative interdependențe fizice cu entropia sistemului elastomer considerat.

unde  $\tau$  reprezintă acțiunea deformației sau efortul unitar iar  $\gamma$  este deformarea produsă,  $E$  ilustrează natura materialului elastic și intervine ca un coeficient de proporționalitate între mărimile legii angajate, numindu-se *modul de elasticitate* sau *modulul lui Young*.

Deformabilitatea solidelor poate fi redată distinct, sau combinat, prin trei tipuri particulare de deformare simplă, așa cum sunt ilustrate acestea în figura 35. Aceste tipuri reprezintă alungirea simplă (a), compresiunea volumică (b) și forfecarea simplă (c).

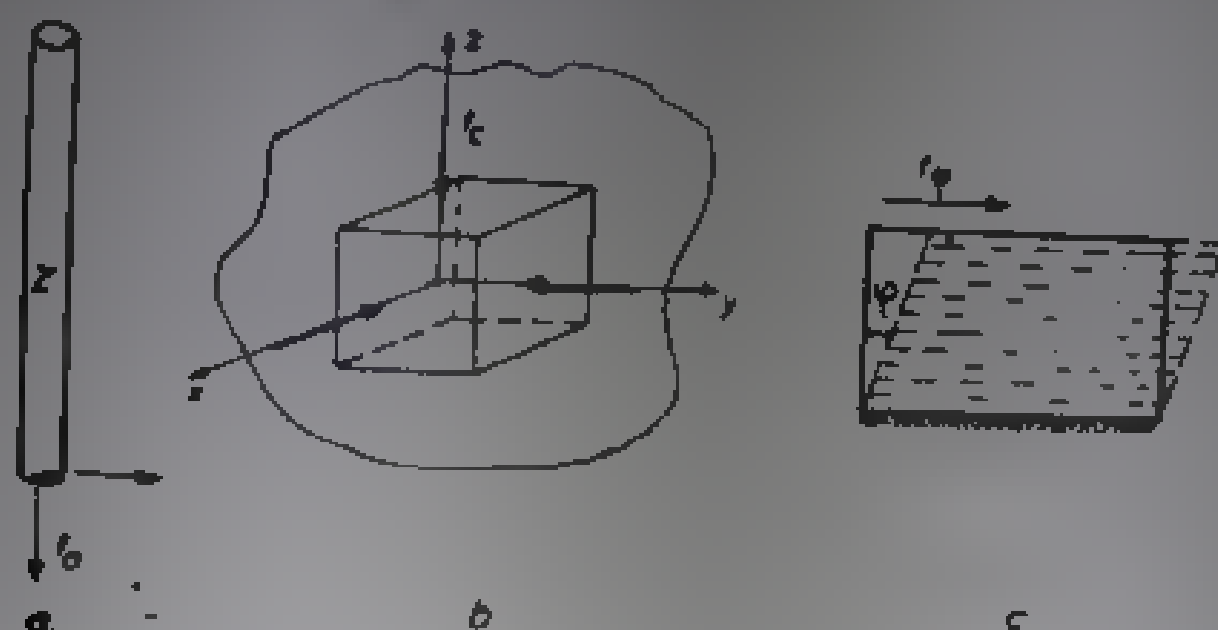


Fig. 35. Deformații simple:

a — alungire, b — comprimare, c — forfecare

Deformarea denumită *alungire simplă* se produce ca urmare a acțiunii unei forțe  $F$ , de exemplu, asupra unui fir de oțel de lungime  $l_0$  și de secțiune transversală  $a_0$ , se ajunge astfel la o lungime  $l > l_0$ , observându-se în acest sens necesitatea introducerii primelor mărimi fundamentale pentru acest tip de deformare. Alungirea absolută  $\Delta l = l - l_0$ , ca și alungirea relativă  $\Delta l / l_0$  ( $\%$ ) sunt de fapt criterii primare ale extensibilității materialului solicitat. În timp ce un fir de oțel cu  $l_0 = 100$  mm și  $a_0 = 1$  mm<sup>2</sup> se alungește cu 1 mm sub acțiunea unei forțe  $F$  relativ mare, un alt fir, dar din cauciuc, în aceleași condiții atinge o lungime  $l$  de circa 600 mm demonstrând o extensibilitate  $\Delta l / l_0 \approx 500\%$ . Materialele celor două specimene, testate relativ simplu, ca în exemplul dat, au module de elasticitate net diferite; astfel, oțelul are  $E = 20\,000 - 22\,000$  kgf/mm<sup>2</sup>, pe când cauciucul doar 0,02 kgf/mm<sup>2</sup>. Conform definiției modulului lui Young ca efort unitar capabil să dubleze lungimea unei eprave, se deduce ușor că firul de cauciuc ajunge la lungimea  $2l_0$  sub acțiunea unei forțe de întindere  $F = 0,02$  kgf. Admițând că ar fi posibilă și dublarea lunginii firului de oțel considerat, forța de alungire ar trebui să fie mai mare decât în cazul cauciucului, de circa  $10^6$  ori.

Se știe raportul compresibilității volumice — caracterul manifestă particularități care permit compararea lor cu un gaz. Se știe că modulul de elasticitate al unui gaz este de 0,01 kgf/mm<sup>2</sup>, fiind deci de același ordin de mărime cu al unui elastomer.

Compresiunea volumică a unui elastomer este descrisă în aceeași termeni, consacrați de obicei pentru solidul elastic de tip Hooke. Astfel se poate considera echivalentă cu o comprimare unidimensională contractarea care se produce transversal în cazul întinderii unei bare rigide elastice de lungime  $l_0 = 1$  și de



pe suportul orizontal, ca urmare a alunecării descrescînde spre suport a straturilor imaginate în solidul supus acțiunii deformante a forței tangențiale la suprafața paralelipipedului considerat. Deformarea de forfecare  $\delta_\varphi$  la  $l'$  ct. depinde în anumite limite de tangenta unghiului  $\varphi$ ; pentru unghiuri  $\varphi$  mici, se constată experimental proporționalitatea dintre acestea și tensiunile de forfecare  $\tau_\varphi$ , generate în proba supusă deformării de forfecare; dacă se observă că  $\varphi$  constituie o măsură a acestei deformări reversibile, prin analogie cu legea lui Hooke, se poate scrie:

$$\tau_\varphi = G_\varphi \delta_\varphi = G_\varphi \operatorname{tg} \varphi \approx G_\varphi \varphi \quad (162)$$

unde  $G_\varphi$  reprezintă, corespunzător, *modulul de forfecare*, sau modulul rigidității, intervenind ca o constantă de material

(1) relație cu caracter empiric, interesantă prin raportarea forței  $f_\varphi$  la aria  $a_\varphi$  supusă acțiunii tangențiale a acesteia, poate fi formulată prin:

$$\varphi = \frac{f_\varphi}{G_\varphi a_\varphi} \quad (163)$$

Valoarea  $1/G_\varphi$  are pentru elastomeri semnificația unui coeficient de forfecare similar compliant  $1/E$ , sau coeficientului de elasticitate din legea lui Hooke; se impune astfel importanța concordanței cu care *elasticitatea* *inelastică* se subordonează *legii lui Hooke*, valabilă pentru deformările de forfecare (162) și nu pentru cele de alungire. Ca alte cazuri, între forța aplicată și deformația produsă unui elastomer nu poate exista o relație lineară, ca în cazul solidului hookean. Abaterile de la legea lui Hooke se datoresc faptului că deformările elastomerilor sînt foarte mari, chiar la solicitări relativ mici. Alungirea relativă de maximum  $\epsilon_0$  a unui material elastic poate fi considerată hookeană. Extensibilitatea inelastică a elastomerilor, definită cu ajutorul raportului de alungire  $\epsilon/\epsilon_0$  ( $\epsilon/\epsilon_0 > 1$ ), are nevoie și de un al doilea parametru pentru a contribui concludent la descrierea stării de deformare, caracterizată concomitent și de mărimea dimensiunilor transversale: acest parametru este coeficientul lui Poisson  $\sigma$ . Deformarea rețelei elastomere și scindarea unor puncte transversale nu afectează caracterul izocor al deformării sistemului macromolecular. Volumul materialului deformat este menținut de forțele intermoleculare, ca în cazul oricărui material elastic, deformabil cu structură macromoleculară.

Aplicarea unor forțe normale pe fețele unei probe elastomere, de formă cubică, poate fi echivalată în acest exemplu simplu, cu exercitarea unei presiuni hidrostatice al cărei efect imediat constă în reducerea volumului probei uniform comprimate. Într-o asemenea stare particulară, elastomerul se deformează macromolecular devenind un cub mic. Descrerea în termenii unității de volum, adică  $\Delta V/V$ , datorită presiunii  $p$  ce se exercită pe fiecare față a cubului este caracterizată tipic de *modulul comprimării* sau *modulul volumic* (*bulk modulus*)

$$B = - \frac{p}{\Delta V/V} \quad (164)$$

În general, se știe că dacă asupra unui corp acționează un sistem de forțe care îl comprimă fără a-l deplasa, deformarea produsă depinde de natura corpului și de intensitatea forțelor deformante. Se mai știe, de asemenea, că

Răsucirea sau torsiunea unui fir, a unui filament sau chiar a unui macrolanț poate fi considerată, de asemenea, o deformare complexă, subordonată în anumite limite unei legi de tip Hooke

$$f = -Kx \quad (170)$$

care stipulează proporționalitatea dintre  $f$ , ca forță elastică de reacție dezvoltată în sistemul supus deformării și deformarea  $x$ ,  $K$  este constanta elastică adaptată particularităților fizico-structurale și stereochimice ale entităților constitutive de ordin micro sau macromolecular. Flexibilitatea unui macrolanț sau chiar elasticitatea unei conformații elicoidale, contor-sionare sau, respectiv, repulsivitatea elastică a unor motive inelare comprimate pot reproduce, la scară microscopică, în anumite conjuncturi stereo-structurale, caracterele hookeene ale elasticității macroscopice.

Evident că similitudinile de acest gen sînt strict delimitate de caracterul nelinear al dependenței  $\tau(\delta)$ , adaptată unor microdeformații generatoare de înaltă elasticitate. Modelul moleculei elastice poate aduce totuși o contribuție la elucidarea teoretică a mecanismelor unei proprii stări macroscopice înalt elastice.

Considerentele promovate de întrepatriunderea inerentă a mecanismelor fizico-structurale proprii atât elasticității hookeene, cît și elasticității cauzate stau la baza examinării și corelării particularităților concurente în descrierea stărilor comportamentale ale elastomerilor. Înscrierea unei relații privind deformabilitatea unui solid elastic sau a unui polimer înalt elastic într-un obligatoriu *constantele de material* care au menirea de a introduce aceeași fațetă particularităților fizico-structurale sau caracterelor chimico-moleculare ale entităților fundamentale identificate similar cu natura materialului, reacția sau răspunsul acestuia la acțiunea deformantă. Din acest punct de vedere, trebuie menționat că torsiunea unei țije de oțel sau de vulcanit în anumite limite hookeene poate fi descrisă cantitativ, printr-o relație clasică de forma:

$$2fr = -D\alpha \quad (171)$$

ținându-se seama de faptul că un cuplu de forțe cu momentul  $2fr$  este contracarat de cuplul dezvoltat de țija cu diametrul secțiunii  $2r$  cuplul de răspuns al țije fixate la un capăt este proporțional cu unghiul de torsiune  $\alpha$ . Factorul de proporționalitate  $D$ , numit *modul de torsiune*, conține o serie de informații încorporate în valoarea de  $r$  care se afirmă uzual că este o constantă de material. Așadar, dacă se constată că  $D$  are valori diferite pentru oțel și pentru vulcanit, în condiții identice de torsionare a țijelor cu geometrie identică atunci trebuie să se admită că răspunsurile celor două materiale diferă ca urmare a specificităților lor fizico-structurale. De fapt  $D = D(G_0)$ , după cum rezultă din formula empirică

$$D = \frac{\pi}{2} \frac{r^4}{l} G_0, \quad (172)$$

în care  $r$  este raza țije răsucite,  $l$  lungimea ei, iar  $G_0$  modulul de forfecare, sau de alunecare al materialului.

Elasticitatea elastomerilor comportă, în sensul analizei de mai înainte, corelarea particularităților și parametrilor conformaționali pe baza teoriilor cantitative ale parametrilor macroscopici  $\tau$ ,  $\delta$  și temperaturii  $T$ .

Deformația înalt elastică este într-un anumit sens afectată de caracterul elastic conformațional și de retardarea sesizabilă în efectul de histerzis al unui ciclu solicitare-relaxare, caracteristic în încercările privind deformabilitatea cauciucului natural nevulcanizat sau vulcanizat (fig. 37) [53]. Repetarea unui ciclu deformare-relaxare arată, în cazul cauciucului nevulcanizat, micșorarea tensiunilor și a energiei absorbite la deformare, în comparație cu primul ciclu.

Încorporarea în cauciucul vulcanizat de tip SBR (*styrene-butadiene-rubber*) necristalizabil a negrului de fum ca ranforsant, duce la creșterea rapidă a tensiunilor cu alungirea. Elastomerii cristalizabili, cum sînt cauciucul natural vulcanizat și cauciucurile butilice ranforsate cu negru de fum, devin capabile să mențină tensiuni ridicate pînă la alungiri relative de 800% [54]. Cristalizarea este indusă prin orientarea macrolanțurilor care se produce ca urmare a creșterii alungirii, atîngînd chiar 80%. Elastomerul SBR ranforsat are o comportare deformațională asemănătoare cauciucului natural vulcanizat și armat cu particule de negru de fum, care apar ca o rețea de puncte fixe relativ slabe, alături de rețeaua punctilor transversale covalente [55].

În general, *elastomerul real*, spre deosebire de *modelul cauciucului ideal*, prezintă limite de deformabilitate și particularități de elasticitate și de rezistență mecanică, dependente nu numai de natura materialului, ci și de tratamentele mecanice, termice sau termomecanice, anterioare uneia sau altuia dintre utilizările date.

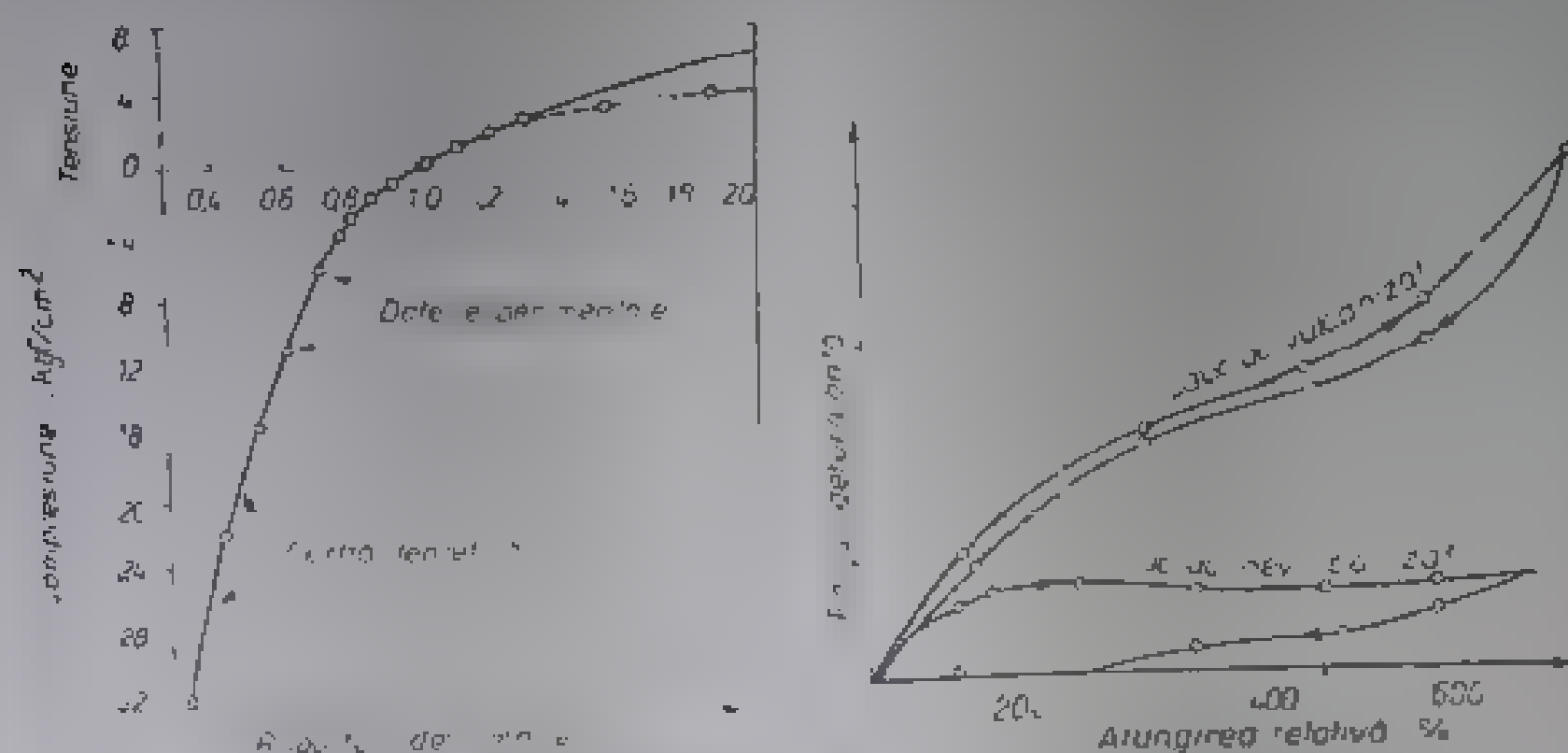


Fig. 36. Dependența tensiunii de alungire la încălzirea cauciucului natural cu 5, 10 și 15°C.

#### 4.2.1. Modelul cauciucului ideal

De regulă, raportarea particularităților de deformare și de răspuns la acțiunile deformante se face luînd ca model așa-zisul *cauciuc ideal*. Caracteristica primordială a cauciucului ideal, ca model de corp capabil să suporte deformații foarte mari, constă în conservarea volumului la tensiuni mecanice relativ mari.

Alungirea simplă a cauciucului ideal este redată tipic de o curbă tensiune-deformație, de alura celei din figura 38.

$\tau_{ij}$ , care acționează, de exemplu, de-a lungul unei direcții convenabil alese în raport cu geometria probei, este:

$$d\mathcal{P} = \tau_{ij} d\delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3; \quad (174)$$

sau în transcrierea matriceală,

$$d\mathcal{P} = \tau_i d\delta_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, 6. \quad (175)$$

În cazul unei deformări reversibile la  $J = \text{const}$ , lucrul efectuat este regăsit ca energie potențială specifică,

$$d\mathcal{P} = dE_p. \quad (176)$$

În virtutea legii lui Hooke, exprimată sub forma [56]

$$\tau_i = A_{ij} \delta_j, \quad (177)$$

unde  $A_{ij}$  sînt constantele elastice, relația (175) se scrie:

$$dE_p = A_{ij} \delta_j d\delta_i. \quad (178)$$

Din diferențiala totală a funcției  $E_p$ ,

$$dE_p = \frac{\partial E_p}{\partial \delta_i} d\delta_i \quad (179)$$

se deduce

$$\frac{\partial E_p}{\partial \delta_i} = A_{ij} \delta_j. \quad (180)$$

Diferențiind încă o dată după  $\delta_j$  se obține,

$$\frac{\partial^2 E_p}{\partial \delta_i \partial \delta_j} = A_{ij}. \quad (181)$$

Se ajunge la concluzia că

$$A_{ji} = A_{ij}. \quad (182)$$

observînd că  $E_p$  este o funcție de  $\delta_p$ , iar derivatele parțiale mixte de ordinul doi trebuie să fie identice

Integrarea ecuației (178) duce la o expresie uzuală pentru energia potențială

$$E_p = \frac{1}{2} A_{ij} \delta_i \delta_j \quad (183)$$

începând cu distanța dintre extremitățile lanțului, distribuția entităților repetabile, sumele statistice subordonate integralei definitorii pentru rețeaua reală, constituie, în contextul parametrilor  $n_1, n_2$  etc., o problemă teretico-empirică deosebit de complexă. Teoremele și metodele destinate acestui scop sunt prin unele concluzii și rezultate controversate.

Teoria elaborată în acest sens de Wall (1943), Kuhn și Grubb (1946), Hermans (1947), Flory și Wall (1951), cunoscută în literatura de specialitate ca teoria FWKH, se dovedește mai cuprinzătoare prin generalitatea rezultatelor ei, decât fel comparabile cu rezultatele decurgând din aplicarea teoriei lui James și Guth (1943).

Integrala conformațională a rețelei din lanțuri cu parametrul  $r_i$  specificat se exprimă simplu prin produsul integralelor conformaționale ale lanțului individual:

$$Z_n^{(0)} = \prod_i Z_{r_i}^{(0)} \quad (186)$$

unde  $n^{(0)}$  este numărul lanțurilor de  $r_i$  dat, iar  $Z_{r_i}$  se exprimă fiind scara de integrala conformațională a lanțului de lungime dată, fiind, conform (130),

$$W_0(\vec{r}) d\vec{r} = Z_{r_i} d\vec{r}/Z$$

și

$$W_0(\vec{r}) = \left( \frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle_0} \right)^{3/2} \exp \left( -3r^2/2 \langle r^2 \rangle_0 \right) \quad (187)$$

incât, în aproximația gaussiană, devine [57]:

$$Z_{r_i} = Z \left( \frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle_0} \right)^{3/2} \exp \left( -3r^2/2 \langle r^2 \rangle_0 \right) \quad (188)$$

Deși este greu de precizat care lanțuri au  $r_i$  dat, se consideră totuși că toate rețelele posibile se subordonează integralei conformaționale. Numărul modurilor de distribuire a lanțurilor între subgrupele  $n^{(0)}_i$  este

$$n_{nd} = n_i! / \prod n^{(0)}_i \quad (189)$$

notînd cu  $n_i$  numărul lanțurilor care pot forma subgrupele.

Dacă se introduce expresia numărului modurilor de distribuție din (189) în relația (186) se obține integrala conformațională

$$Z_n^{(0)} = n_i! \frac{\prod Z_{r_i}^{(0)}}{\prod n^{(0)}_i!} = Z^{n_i} n_i! \frac{\prod W_0(r_i)^{n^{(0)}_i}}{\prod n^{(0)}_i!} \quad (190)$$

unde

$$n_i = \sum n_i W(r_i) \quad (191)$$

iar

$$n^{(0)}_i = \sum n_i W_0(r_i) \quad (192)$$

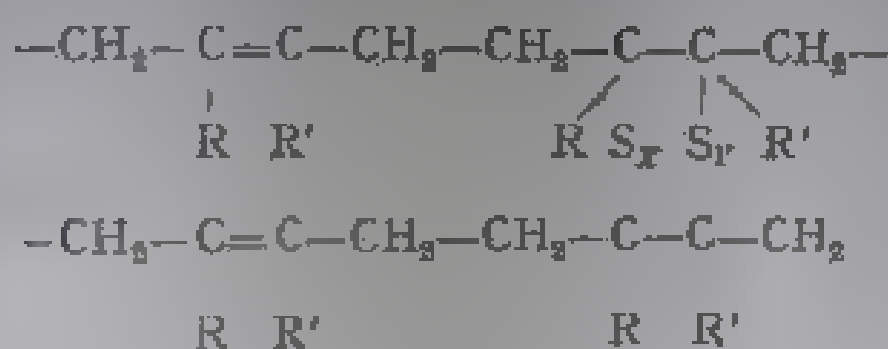


Efectele reticulării depind și de așa-numiți *agenți de întărire*, cum sînt negriul de fum ca e sporește rezistența la tracțiune, la abraziune, rupere etc. a cauciucului, sau sulfatul de bariu, carbonatul de calciu, caolinul, carbonatul de magnezia, cu efect analog.

Reticularea elastomerilor se întrepătrunde cu o serie de procese sau de factori care o influențează favorabil sau dezavantajos, astfel, calitățile specifice ale cauciucului sînt periclitate de acțiunea agresivă a oxigenului, a ozonului, mai ales la lumină. Adăosul de antioxidanți și de pigmenți minerali protejează cauciucul. Procedeele preluminare vulcanizării și anume, amestecarea, plas-tifierea, formarea etc. cer o anumită acuratețe. Crepul, sub formă de foi unui valț, sau printr-un malaxor și, adăugîndu-i-se parafine, vaseline, acizi grași, uleiuri minerale, ca plastifianți, este adus în stare plastică, devenind modelabil și apt să primească anumiți ingredienți. După vulcanizare, prin modelare în forme și matrite adecvate se obțin profilele și tipodimensiunile anvelopelor sau altor produse, consolidate corespunzător de mărime, ca fire de cord sau armături metalice.

Interesante proprietăți autoranforsante prezintă produsele *hercaplus*, realizați prin grefarea pe cauciuc natural a unor catene secundare de polistiren sau de polimetilmetacrilat.

Diversii substituenți limitrofi legăturilor pontale dintre lanțurile unor sisteme polimerice influențează, de asemenea, efectele reticulării, ameliorînd sensibil calitățile lor elastice.



Grupele fenilice, de exemplu, asigură prin prezența lor în cauciucurile siliconice de tip  $\text{---Si---R---Si---}$  cea mai mare stabilitate în raport cu alți

radicali organici, susceptibili de a fi fixați în lanțul siloxanic. Structurile siloxanice în care sînt introduse și cu substituenți metilici dau urm.

Imposibilitatea reticulării lanțurilor cu caracter parafinic ale polizelut-linelor face din acestea elastomeri de factoră inferioară alții vreme ce sînt implicați în compoziții plastice cărora le conferă suplete și ductilitate; polizobutadiena amestecată cu cauciucul dă un elastomer cu rezistență sporită la caldura, la acizi și la oxidare.

Copolimerizarea izobutadienei cu o cantitate mică de izopren sau de cloroprenă duce la introducerea în lanț a unor legături duble și astfel este favorizată vulcanizarea cu sulf a elastomerilor de tip butil-cauciuc, numiți Cl-I-S-B, forsați cu circa 2% de izopren. Acești elastomeri rezistă relativ bine la acțiunea unor solvenți oxigenați sau chiar clorați, ca dicloretanul, dar se descompun ușor în prezența lor de absoarbiți de clor. Se mai folosează, de ase-menea, că asemenea elastomeri sînt mai rezistenți la umiditate decât cau-ciucul natural, fiind superiori acestuia și în privința impermeabilității la

efectelor termolastice. Astfel, modelul molecular care redă mișcarea unei corzi de sărit (*skipping rope*), aflat la baza teoriei lui Griffith, permite să se atribuie elasticitatea, energiei termice a moleculelor sau a atomilor din acestea, afirmându-se în baza sa că forța de reacție elastică la extensie constantă este proporțională cu temperatura absolută  $T$ . În acest mod de a privi legătura dintre forța elastică și energia termică a moleculelor se află chiar originea cinetică a elasticității, opusă caracterului static relevat de teoria elastică a elasticității. Toate efectele asociate energiei cinetice atomo-moleculare, decurgind din natura elastică a interacțiunilor moleculare, depind de  $T$  în aceeași manieră.

Teoria cinetică elementară a gazului monoatomic demonstrează că la temperatura  $T(K)$ , energia cinetică medie revenind unei molecule este  $\frac{3}{2} RT/N_A$ , știind că  $R$  reprezintă constanta universală a gazelor pentru un mol, iar  $N_A$  constituie numărul de molecule dintr-un mol; cum  $R/N_A$  este constanta lui Boltzmann  $k$ , se mai scrie și  $\frac{3}{2} kT$  [59].

Similitudinea proprietăților gazelor și elastomerilor în procesele de deformabilitate, care le apropie în anumite limite, permite să se considere că macrolanțurile elastomerilor tensionate sînt constituite din atomi a căror mișcare și energie cinetică implică temperatura, ca și la gazul monoatomic [14].

Efectul termic pozitiv al cauciucului la alungire se explică prin intensificarea mișcării moleculare pe baza lucrului efectuat.

Tensiunea produsă într-un lanț macromolecular și explicată prin creșterea intensității mișcării atomilor și moleculelor are tendința de a apropia capetele lanțului, de a-i imprima acestuia o conformație răsucită, proprie stării sale neperturbate.

În teoria statistică, forța elastică  $f$  se arată că depinde de distanța  $r$  dintre extremitățile lanțului, la temperatura  $T$ , după o relație de forma

$$f = 2e l b^2 r \quad (197)$$

unde  $b^2 = 3/2 nl^2$ , se observă a raportul dintre energia cinetică a unei molecule de gaz la temperatura  $T$  și echivalentul acesteia în analogia făcută, adică forța elastică  $f$ , este afectat de un coeficient  $1/2$  cînd  $(r^2)^{1/2} = nl^2$ . Într-o asemenea comparație trebuie să se țină seama și de dimensionalitatea mărimilor raportate, adică,  $l$  a forței elastice deplasează cu unitatea de lungime o extremitate a lanțului cealaltă fiind fixă.

Forța elastică moleculară trebuie privită ca o medie dacă se considera fluctuațiile de la un moment la altul, ca urmare a ciocnirilor moleculelor lanțului sau contactului și amplasării ale lanțului flexibile și mobile prin lanțurile elementare particulare care reprezintă micul Brownian.

Pentru o valoare dată a distanței dintre extremitățile lanțului deformabil elastic, forța de răspuns elastic a macromoleculei este proporțională cu temperatura  $T$  (fig. 39).

Deformarea unei rețele poate fi ilustrată elocvent urmărind starea înainte și după modificarea orientării celor patru lanțuri elementare convergente într-un nod de rețea (fig. 40).

Aplănuț un  $f$  forță  $f_0$  a torsionului elementului de rețea în sensul unei alungiri, concomitent cu o contractare transversală ( $\theta$ ) astfel încît apare problema stabilirii unei relații între forța deformantă și extensia  $\lambda = l/l_0$ . În acest sens, se consideră fiecare lanț elementar ca un resort capabil de elas-

participa la mișcarea microbrowniană ca și lanțurile elementare. Doar nodurile de la suprafața cauciucului considerat pot fi stabile. După ei, fluctuațiile pozițiilor ale nodurilor tetrafuncționale sînt descrise de funcția de probabilitate de tip Gauss. În medie, fluctuația unui nod de rețea nu depinde de mărimea deformărilor. Se mai consideră, de asemenea, că forța de interacțiune a două noduri vecine este cea corespunzătoare fixării nodurilor în cele mai probabile poziții. Lanțurile elementare prezintă în rețea o elasticitate proporțională cu lungimea lor și ca urmare, dacă rețeaua este supusă unei deformări omogene, atunci poziția medie a nodurilor se deplasează ca și cînd ar fi incluse într-un mediu elastic de tip Hooke. Forțele de răspuns ale rețelei nu depind de libertatea de mișcare a nodurilor, sau de fixarea lor în cele mai probabile poziții.

Atît teoria lui Kuhn, cît și teoria James și Guth, conțin rezultate finale care ilustrează valabilitatea lor îndeosebi prin generalizările permise. Astfel, modulul de forfecare se exprimă sub forma mai cuprinzătoare

$$G = kT \sum_i n_i \lambda_i \quad (200)$$

unde  $n_i$  este numărul entităților statistice din lanțul  $i$ , iar  $\lambda_i$  redă raportul dintre distanța medie nedeformată a extremităților lanțului  $i$  și lungimea sa totală.

Particularitățile structurii rețelei pot fi exprimate [64] și sub forma care indică prin coeficientul  $\gamma$  acest lucru:

$$G = \gamma d_r kT = \frac{\gamma \rho RT}{M_{1,0}} \quad (201)$$

Formarea rețelei polimerului de densitate  $\rho$  și lanț elementar de masă moleculară  $M_{1,0}$  presupune un modul de forfecare  $G$ , apt să ilustreze modificarea caracterului distribuției lanțurilor față de  $G$  din relația (199).

Considerarea grosimii sau lărgimii lanțului pe lângă lungimea lui  $r$  și implicațiile acestor factori sterici, ignorați de obicei, duc la o relație

$$G = \frac{7}{3} d_r kT \quad (202)$$

care supraîncălează factorul  $\gamma$ ; Kuhn încearcă să justifice această valoare luîndu-se în calcul factorii sterici și influența unor noduri parazite, de genul defectelor rețelei spațiale indicate de Flory.

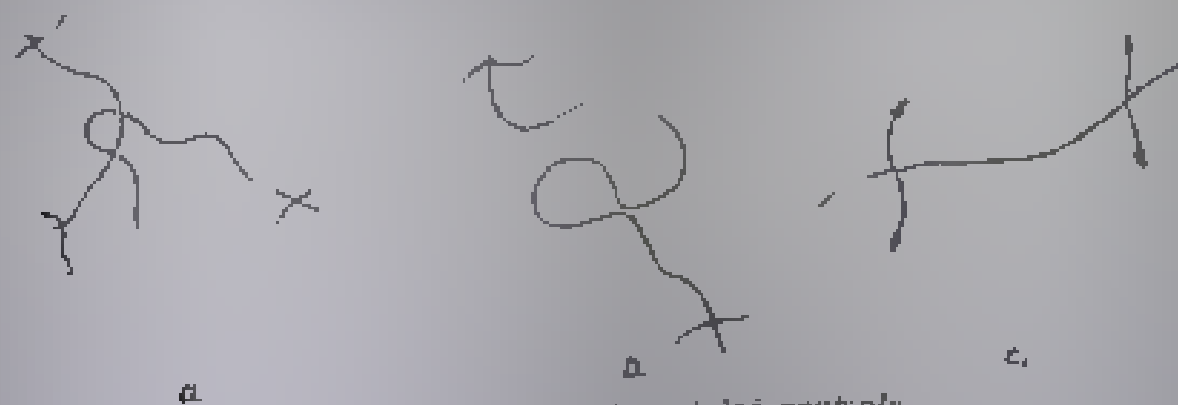


Fig. 41. Defectele rețelei spațiale

În interpretarea dată de Flory comportării rețelei reale față de un model idealizat, cu mulți parametri de regularitate, apar trei tipuri de defecte (Fig. 41).

elastomerilor. Modelele consacrate în acest scop trebuie să permită calculul probabilității termodinamice de existență a unei stări elastomere, deformate sau nedeformate.

Se știe că pentru asemenea sisteme, probabilitatea termodinamică nu poate fi evaluată decât cu aproximația unei constante adiuvă, dat fiind că nu pot fi luate în considerație, la un moment dat, toate interdependențele concurente la determinarea unei stări sau a alteia.

Așa cum s-a văzut, într-o primă etapă s-a procedat la elaborarea unei teorii statistice convenabile lanțului macromolecular, izolat de orice acțiune a lanțurilor similare din sistemul dat.

În a doua etapă se pune problema abordării termodinamicii statistice a unei rețele de macrolanțuri, caracteristice pentru un sistem elastomer. În aceste condiții, modelul al s trebuie să satisfacă cerințele relevării particularităților structurale ale lanțului și să exprime gradul de libertate conformațională al acestuia.

Modalitățile de abordare a acestor probleme propuse în special de James și Guth [60, 61], au fost reținute simplificat și concluzent de Frenkel și alții. Analiza efectuată în acest domeniu are la bază postulate enunțate obiectiv pentru a prezice originea fizică a proprietăților rețelei elastomere.

#### 4.1.1. Caracteristicile energetice și entropice ale deformății înalt elastice

Problema variației tensiunii elastice cu temperatura ocupă un loc primordial în preocupările noastre, să ducă la elucidarea din punct de vedere teoretic a mecanismului de consistență a masei elastice. Meyer și Ferry [66] au meritul de a fi fost primii oameni care, pe baza unor rezultate experimentale, problema stabilirii unei mai corespunzătoare caracteristici între rezultatele teoretice și datele de laborator.

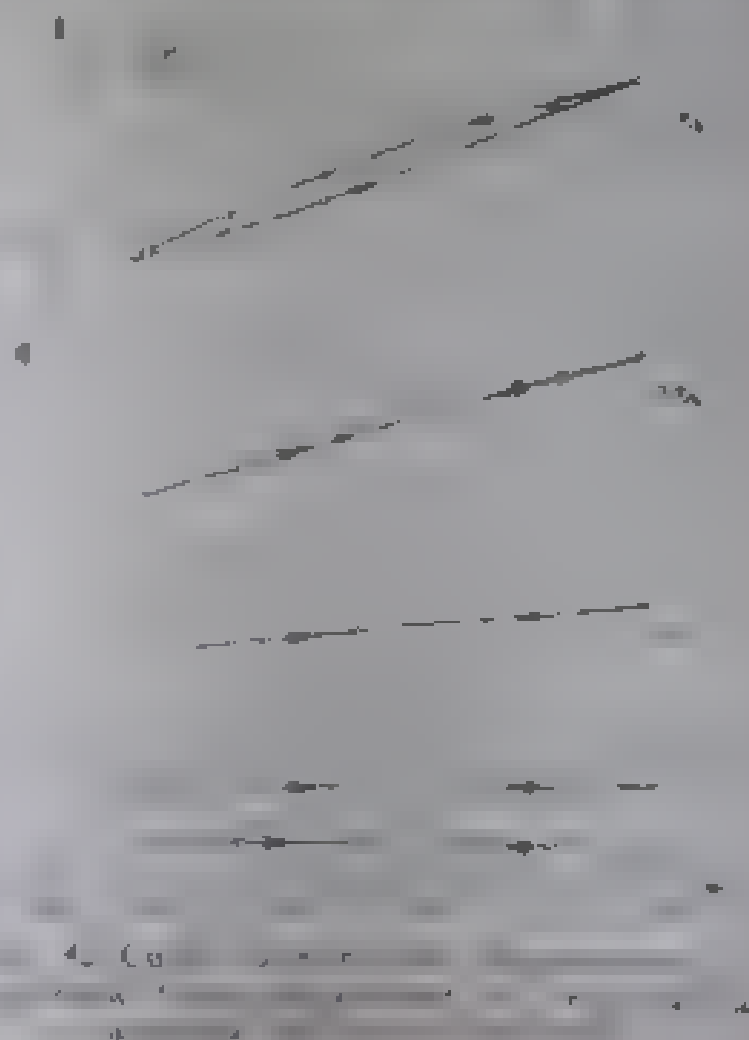
În teoria cinetică elaborată recent de Meyer este evidențiată dependența dintre tensiune și entropie și natura particu-

lară a dependenței tensiunii de temperatură, spre deosebire de solidul cristalin, unde deformarea este asociată cu schimbări de entropie.

În figura 42 sunt redată diagra-  
ma tensiunii în funcție de temperatură  
pentru o probă de cauciuc în condiții de  
menținere a lungimii inițiale.

Se observă că tensiunea scade  
cu creșterea temperaturii, ceea ce  
este în contradicție cu teoria  
clasică a elasticității.

În figura 43 sunt redată diagra-  
ma tensiunii în funcție de temperatură  
pentru o probă de cauciuc în condiții de  
menținere a lungimii inițiale.



Cu ajutorul reprezentării diagramatice din figura 43 se poate explica mai bine sensul relației (212). Se urmărește astfel dependența energiei libere a mediului continuu deformabil de lungimea probei alungite. Starea normală, netensionată, este aceea pentru care energia liberă are o valoare minimă, adică

$$\left( \frac{\partial F}{\partial l} \right)_T = 0, \quad \text{când } l = l_0. \quad (213)$$

Se disting două cazuri și anume, când  $l$  este mai mare decât  $l_0$  și  $\left( \frac{\partial F}{\partial l} \right)_T > 0$ , sau când  $l < l_0$  și variația precedentă devine o contracție și este negativă. Relația (212) se poate pune sub forma

$$\tau = \left( \frac{\partial F}{\partial l} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial l^2} \right)_T (l - l_0) \quad (214)$$

În cazul unor tensiuni mici, când  $\tau$  poate fi considerat funcție lineară de deformare, având ca factor de proporționalitate modulul lui Young, determinat prin curbura curbei energiei libere. Se știe că la deformări mari, dependența tensiune-deformație nu mai este în general lineară, așa cum se constată pentru cauciuc.

În relația (211) care pune în evidență, prin cei doi termeni din membrul drept, cele două cauze de natură diferită ale procesului de deformare este de fapt corolara, ca și în relația (214), reacția unitară a mediului prin constanța cauzală și manifestarea microscopică prin alungirea propriuzisă, sau, încațunarea prin dilatarea și contractarea acestor unități elementare variabile energetice interne ca unități amorfice ale acestor unități atomice constitutive ai unui segment de lanț ca și a distanțelor dintre molecule vecine, are unele implicații în cazul structurilor de lanț cristalin și amorfice și în procesul de deformare. Sunt deosebite manifestările acestor cauze care se pot modifica în procesul de deformare, elasticitatea fiind în acest caz o măsură a schimbării pozițiilor distanțelor, menținându-se proporționalitatea structurală remarcabilă. Între cele două cauze ale deformării există totuși o legătură introdusă de modificarea gradului de ordine și de dezordine în întimitatea mediului. Tocmai de la o probabilitate de stare moleculară diferită gradului de dezordine anterior deformării, la probabilitatea termodinamică a stării de deformare conferă totuși un anumit variabil entropic prioritar în conjunctura menționată. Variația formei elastomerului în condiții cuastizocore implică totuși o operație într-o manieră proprie.

Diferențind ecuația (209) se ajunge la posibilitatea examinării variației coordonate a funcțiilor termodinamice caracteristice procesului de alungire a probei elastomere considerate:

$$dF = dE - T dS - S dT. \quad (215)$$

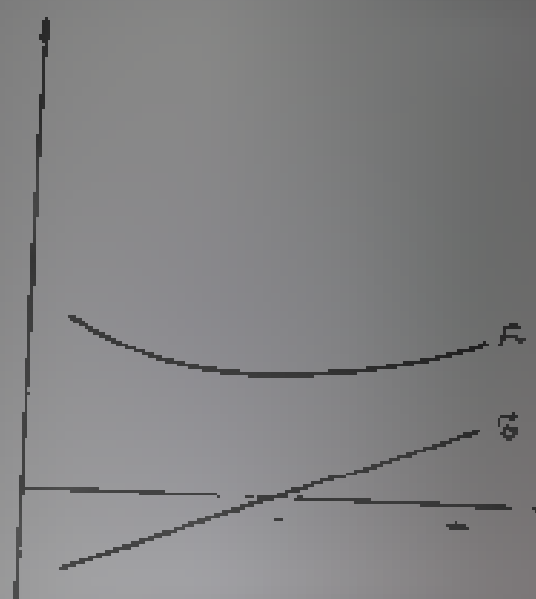


Fig. 43. Diagrama energiei libere  $F$  și tensiunii  $\tau$  în funcție de lungimea probei  $l$ .



dependența tensiunii  $\tau$  de temperatură într-o probă elastomeră de lungime constantă. Panta curbei în punctul  $P$  da coeficientul  $\alpha_T$ , conform ecuației (220). Acest coeficient exprimă entropia specifică unității de alungire, care în alt punct de pe curba  $\tau(T)$ , adică la altă temperatură are altă valoare. Segmentul  $OA$  de pe axa ordonatilor ( $T = 0$ ) redă clar variația energiei interne (222) pe unitatea de alungire, la temperatura  $T = 0$ .

În general, o asemenea reprezentare grafică dă indicații directe privind variația funcțiilor termodinamice caracteristice  $E$  și  $S$ , ilustrând totodată importanța practică a coeficientului  $\alpha_T$ .

Dependențele lineare obținute de Meyer și Ferry [66] și redată în figura 42 arată că variațiile specifice energetice și entropice nu depind de temperatura

#### 4.4.2. Inversia termoclastică

Principiul analizei întreprins de Meyer și Ferry pentru a evalua contribuțiile energetice și entropice la deformarea unui cauciuc cu 8% sulf a fost aplicat în anul 1942 cu rezultate remarcabile de Anthony, Gaston și Guth [67]. Lucrând cu acuratețe și la extensii nu prea mari (fig. 43), ei au pus în evidență așa numitul *punct de inversie termoclastică*. Pentru raporturi de extensie în jur de 10% se constată o inversare a pantei de variație a forței de alungire  $f_e$  cu temperatura  $T$ . Această valoare particulară a alungirii relative, semnalată de Meyer și Ferry, constituie punctul inversiei termoclastice.

Se remarcă în acest cadru experimental că la alungiri relative extrem de slabe, răspunsul caucicurilor vulcanizate este condiționat în aceeași măsură de dilatarea termică; aceasta, cînd crește temperatura, determină o diminuare a tensiunii, superioară creșterii componentei corespunzătoare.

Gee [68] a arătat în baza unei analize termodinamice și experimentale că fenomenul de inversie termoclastică, care este mai bine să se considere riguros variația forței cu temperatura la alungire constantă decît la lungime constantă, are în vedere faptul că forța de alungire poate fi măsurată în raport cu lungimea epravei nesolicitate la fixarea temperaturii a experimentului. Aplicarea acestui metodă pînă la alungiri relative de peste 100% dă naștere la că variațiile slabe ale energiei interne asociate unei deformări izotermice, se datorî în parte, schimbărilor de volum prin contractarea probei, iar celelalte variații pe niveluri de energie asociate stării de orientare diferite. Cu toate acestea, natura entropică, ilustrată pregnant în deformabilitatea elastomerilor, comportă încă elucidarea mecanismelor moleculare ale deformării responsabile de o asemenea comportare.

În această privință devin interesante calculele entropiei lanțului, rețelei etc.

#### 4.4.3. Entropia unui lanț

Calculul entropiei unui lanț de conformație parțial definită parametric se efectuează pornind de la relația lui Boltzmann

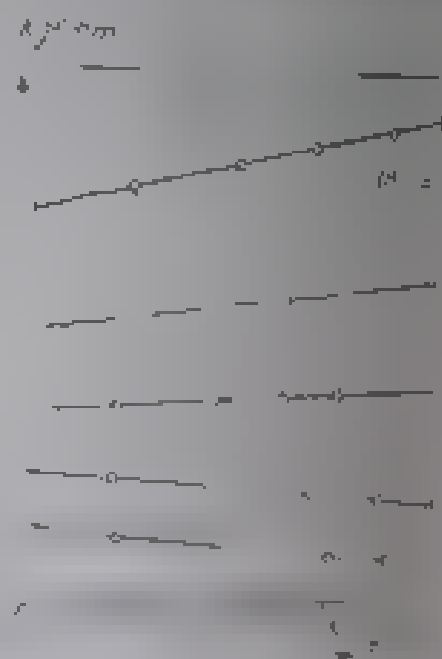


Fig. 43. Variația forței de alungire cu temperatura.

Se a luat, în lanțurile totale deformate, un alt elastic, cu numărul lanțurilor în stare nedformată, care au proiecția distanței dintre extremități în domeniul  $dx$ ,  $dy$  și  $dz$ , poate fi exprimat prin relația

$$dN = N \left( \frac{b^2}{\pi^2 z^2} \right) \exp \left[ -b^2(x^2 + y^2 + z^2) \right] dx dy dz. \quad (227)$$

Având în vedere expresia abreviată a entropiei fiecărui lanț în stare nedformată

$$s_0 = c - b^2(x^2 + y^2 + z^2) \quad (228)$$

se poate scrie o relație pentru entropia totală  $S_0$  a acestor lanțuri nedformate

$$S_0 = \int s_0 dN = \frac{N b^2}{\pi^2 z^2} \iiint_{-\infty}^{\infty} \left[ c - b^2(x^2 + y^2 + z^2) \right] \exp \left[ -b^2(x^2 + y^2 + z^2) \right] dx dy dz \quad (229)$$

Destă aparență complicată, această relație se rezolvă ușor, ajungându-se la relația simplă:

$$S_0 = N \left( c - \frac{3b}{2} \right). \quad (230)$$

Ca urmare a deformației produse, fiecare lanț din cele  $dN$  va suferi o variație a proiecției distanței dintre extremitățile sale, concordantă cu transformările (226) și astfel, în stare deformată devine:

$$s = c - b^2(x^2 + y^2 + z^2). \quad (231)$$

Prin urmare, pentru a determina variația entropiei, trebuie să se supună expresia entropiei

$$S = N \left( c - \frac{1}{2} k (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) \right) \quad (232)$$

la variația deformației

$$S = N \left( c - \frac{1}{2} k (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) \right). \quad (233)$$

Pentru a determina variația entropiei, se face recursiv la relațiile (232) și (233), obținându-se:

$$\Delta S = S - S_0 = - \frac{1}{2} N k (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3). \quad (234)$$

și pentru tensiunea principală în direcția  $\lambda_1$  sau  $\lambda_2$  se obține:

$$\tau_1 = G \left( \lambda^2 - \frac{1}{\lambda^4} \right), \quad (242)$$

O placă de grosime inițială  $d_0$  supusă acțiunii unei forțe deformante, este caracterizată de un efort unitar [1]

$$f = G d_0 \left( 1 - \frac{1}{\lambda^6} \right), \quad (243)$$

cînd acțiunea este perpendiculară pe placă.

Dacă elastomerul aflat în contact cu un solvent se îmbibă sau se gonflează izotrop, entropia sa suferă o variație exprimabilă printr-o relație de forță (234)

$$\Delta S_1 = - \frac{1}{2} Nk(3\lambda_0^2 - 3), \quad (244)$$

unde  $\lambda_0$  reprezintă gradul extensiei lineare prin îmbibare.

Deformația cauciucului gonflat, adică trecerea sa la parametri  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  și  $\lambda_3$ , de la  $\lambda_0$ , este caracterizată de o variație entropică.

$$\Delta S' = - \frac{1}{2} Nk(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3\lambda_0^2), \quad (245)$$

în timp ce lucrul deformației pe unitatea de volum de elastomer gonflat devine [1]

$$f_0 = \frac{1}{2} NkT v_2^{1/3} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (246)$$

unde  $v_2$  reprezintă concentrația volumică a cauciucului în sistemul binar cauciuc-solvent.

Interacțiunile dintre verigile lanțului și micromoleculele lichidului care gonflează elastomerul atrag modificări în mobilitatea conformațională și în distribuția distanțelor  $r$ .

Asemenea modificări sugerează posibilitatea trecerii la distribuții ne-gausiene. Apropierea de limitele rezistenței mecanice la deformații mari necesită, de asemenea, ca distribuția distanțelor  $r$  ale macrolanțurilor din sistem să fie puternic solicitată să își piardă caracterul gaussian. Interpretarea statistică a lanțului dezordonat comportă aproximări de tipul celor care introduc, de exemplu, funcția lui Langevin [1]

$$\beta = \arg L(r/nl), \quad (247)$$

unde se pune problema găsirii funcției  $L$  verificând faptul că ea trebuie să satisfacă condițiile ca extremitățile lanțului să fie fixe [69]

Examinarea cazurilor particulare pornind de la premize teoretice și art. ficu de calcul adaptate strict acestora pentru a pune în concordanță datele obținute în baza unor modele ipotetice cu rezultatele experiențelor efectuate pe sisteme elastomere reale, se dovedește adesea stereotipă, atât prin natura modalităților de abordare a problemelor practice, cât și prin prelucrarea rezultatelor în scopul confruntării plauzibile a teoriei cu practica. Importanța imediată a observațiilor și rezultatelor de laborator trebuie, în cele mai multe situații de confruntare a teoriei cu experiența, să rezulte din obiectivitatea cu care intervine să dea cîștig de cauză adevărului științific relevat simplu, direct și nesofisticat. În această privință, teoria statistică conformațională și termodinamica statistică a sistemelor elastomere demonstrează cu pregnanță căutarea diversificată a adevărului științific și în contrast cu aceasta, relevarea simplă și inteligibilă a realității în diferitele sale ipostaze de manifestare.

Ipotezele de lucru, conceptele și modelele așezate la baza unor teorii speciale care își dovedesc în timp validitatea, fiind pe lângă și coroborate convergența la al. nivel de teoretizare, mai subtil și elevat, intervin în interpretarea profundă a mecanismelor de constituție și interacțiun, cu rol de criterii și legitați

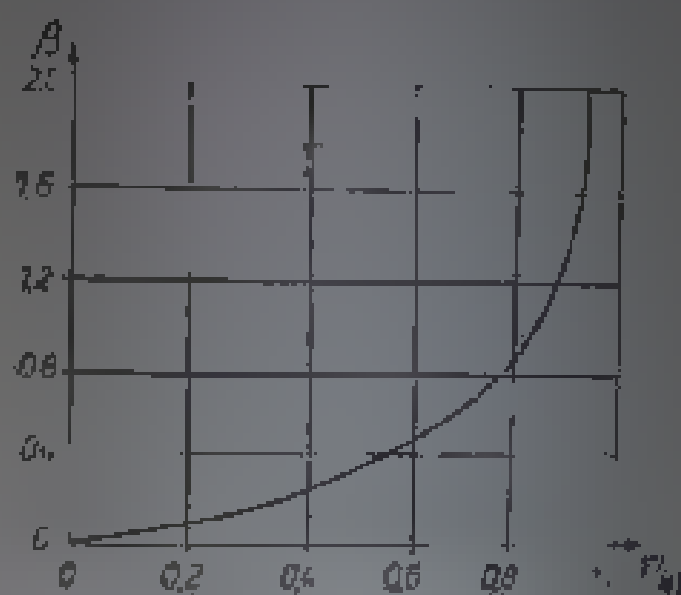


Fig. 46. Dependența tensiunii lanțului de extensibilitatea sa.

Schimbarea proprietăților în acest punct de tranziție, de la starea înalt elastică la starea vitroasă, produsă la temperatura de vitrifiere  $T_v$ , este reversibilă.

Cauciucul aflat la  $T < T_v$  după introducerea, de exemplu, în azot lichid devine casant ca sticla. Lanțurile elementare ale rețelei de cauciuc devin, la  $T \ll T_v$ , imobile ca moleculele într-un solid rigid.

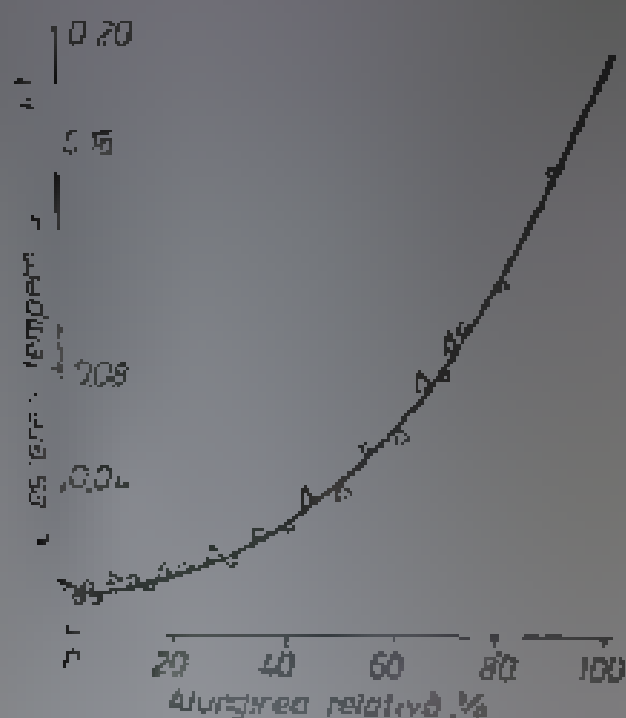


Fig. 47 Căldura de extensie a cauciucului ( $\circ$  - Joule;  $\Delta$  - James, Guth).

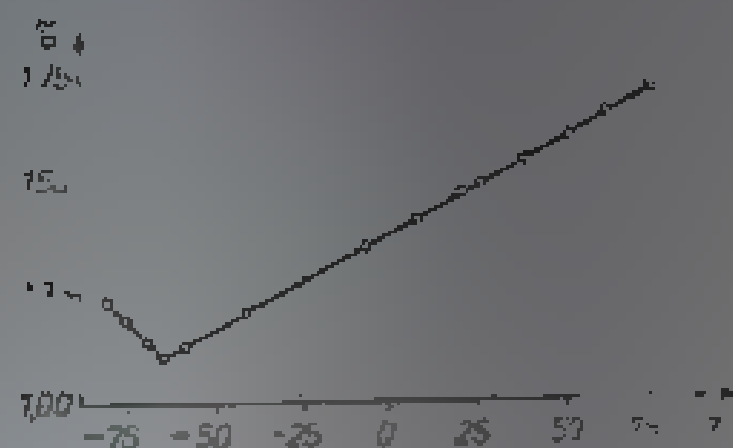


Fig. 48 Tranziția dintre stările cauciucosă și sticloasă în dependența tensiunii de temperatură.

Efectul Gough-Joule se demonstrează simplu cu aparatul din figura 49. Experimental presupune folosirea unei benzi de cauciuc, lungă de 15–20 cm, după care a fost alungită de circa trei ori. Căptul  $A'$  al benzi este prins de un resort  $B$ ,  $A$  fiind fixat. Resortul este ales încît să se întindă dublu la alungirea mențată a benzi. Un ac indicator permite să se urmărească pe scala gradată contractarea probei, cînd aceasta este introdusă într-un recipient cu apă fierbinte, de exemplu. În apă rece efectul este invers: proba dilatăndu-se.

Efectul căldurii de alungire a cauciucului poate fi pus în evidență ușor, dat fiind că temperatura acestuia poate crește cu circa  $10^\circ\text{C}$ , într-un interval mare de întindere.

O roată ușoară de aluminiu cu spițe de fir de cauciuc, încălzite corespunzător într-un dispozitiv conceționat anume, se pune în mișcare ca urmare a perturbării centrului ei masic la contractarea firelor și astfel rotirea continuă atît timp cît prin dreptul sursei de încălzire a spițelor are loc efectul contractării acestora [14].

După toate probabilitățile, se pare că Kelvin [71] a fost primul care a remarcat implicațiile termodinamice ale coeficientului de temperatură pozitiv din fenomenul demonstrat experimental al încălzirii cauciucului alungit adiabatic. El a afirmat că forța aferentă extensibilității elastice a cauciucului se explică prin rușcarea parțială care alcătuiesc corpul în condiții adiabatică, cînd

$$\delta T = \delta Q/c_1, \quad (255)$$

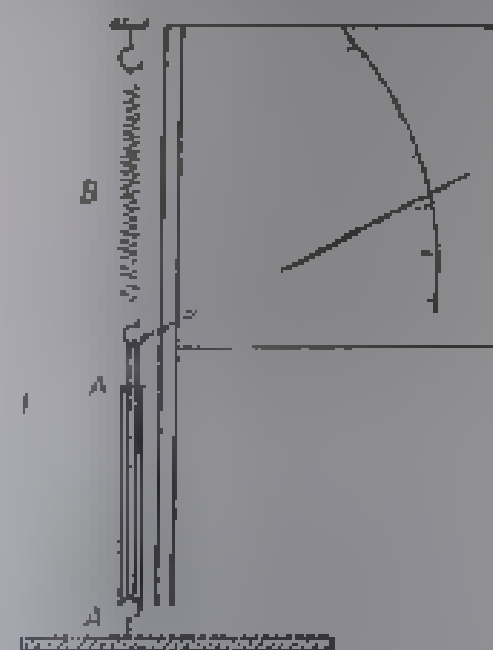


Fig. 49 Dispozitiv experimental care a efectului Gough-Joule.



### 5.1.2. Temperatura ca reper și criteriu experimental

Proprietățile fizice ale elastomerilor sunt descrise, de obicei, în cadrul unor interdependențe fenomenologice și stări termomecanice ale căror relații calitative și cantitative esențiale implică temperatura ca reper și criteriu teoretico-experimental de prim rang.

Temperatura sau coeficienții de temperatură asigură caracterizarea limitativă a unor stări, evoluții, tranziții, proprietăți specifice, contribuind astfel la cuprinderea fizică amplă și concludentă a diferitelor particularități fenomenologice pe care le determină.

Influența temperaturii nu este întotdeauna simplă și în relație evidentă cu alte mărimi fizice. Iată, de exemplu, rolul jucat de temperatura în reacțiile de polimerizare, când se constată că factorii de învecință ai reacțiilor de transfer sunt superiori celor ai reacțiilor de propagare și că energia de activare mai ridicată a reacțiilor de transfer este responsabilă de vitezele de transfer în general mai slabe decât vitezele de propagare. Se precizează în acest mecanism deloc simplu de amănunt, că în cazul când transferul intervine, mărirea constantei de transfer cu creșterea temperaturii conduce la creșterea gradului de polimerizare când temperatura descrește.

Efectul temperaturii asupra proprietăților elastomerilor apare într-un domeniu strâns de temperatură fiind legat, de regulă, de tranziții abrupte, distincte de tranzițiile de faza clasice. Astfel, măsurarea caldurii specifice a unor probe de cauciuc vulcanizat [72] a condus la apariția unei discontinuități ( $-70^{\circ}\text{C}$ ) în panta variației cu temperatura a entalpiei cauciucului natural.

Se constată în practica de laborator și uzuală că la temperatura cauciucului, ca și suficient, acesta își pierde propriu-tate de înaltă elasticitate, devenind dur și casant. Schimbarea de comportare termomecanică a materialilor similare cauciucului se produce în vecinătatea temperaturii la care, prin răcire, acestea devin fragile.

Kimura și Namikawa [73] au observat de asemenea o discontinuitate în panta variației cu temperatura a volumului specific al cauciucului natural. Ei au constatat, de altfel, că temperatura de tranziție relevabilă între cauciucul natural experiment, creșterea conținutului de sulf destinată vulcanizării, ca și starea tranzițiilor de duritate tipice afectând diferite proprietăți, s-au extins treptat de la cauciucul natural la elastomerii sintetici [74] și în cele din urmă [75] în cazul în care o anumită temperatură apar la peste  $0^{\circ}\text{C}$ .

Elastomerii hidrocarbonați, relativ apți de cristalizare, manifestă tranziții de cristalizare și/sau de fractură vitreasă din cauza lor [75]. În figura 51 este distinctă variația volumului cauciucului amorf și vulcanizat în funcție de temperatură [75].

Variația temperaturii de tranziție în funcție de un parametru structural semnificativ prezintă prin diversitatea metodelor de investigare un interes particular. Figura 52 reunește un ansamblu de date relative la cauciucul natural cu diverse rapoarte de vulcanizare cu sulf [76]. Aceste date au fost obținute de diferiți cercetători, pe baza unor metode ca dilatarea termică, indicele de refracție, punctul de îmbătrânire a materialului etc.

În tabelul 5 sunt indicate temperaturile de tranziție aproximative pentru unele sisteme macromoleculare [76].

Încercările de a interpreta ansamblul proprietăților fizice ale elastomerilor au, de regulă, la bază examinarea altor dependențe funcționale, a curbelor în care temperatura intervine cu precizările de rigoare, necesare elucidării

și măsoară într-o anumită concordanță, deosebit de utilă aproape, condițiilor de laborator de cadrul practica complex al solicitărilor reale de interes tehnic.

Metodele termomecanice ajută concret abordarea și soluționarea problemelor teoretico-experimentale cu ample și importante implicații practice de civil tehnologie sau tehnico-științifice. Aplicarea acestor metode în studierea caracteristicilor fizico-structurale propriu stărilor înalt elastice, vitronse și viscoelastice ale polimerilor similari cauciucului se dovedește deosebit de utilă și cuprinzătoare, în privința datelor și informațiilor furnizate. Lucrările efectuate cu rezultate consacrate pentru această metodologie investigativă poartă amprenta unor profunde analize teoretice și se leagă de laborioasa activitate desfășurată de P. P. Koleko, A. P. Alexandrov, Ia. S. Lazurkin, V. A. Karghin, G. I. Gurevici, L. V. Kuvshinski, N. V. Mihailov [85-90]. Teorizarea unor fenomene termomecanice interesante de G. L. Slonimski se impune remarcată, de asemenea, în acest context [91].

Constatările de acest fel au condus la concluzia că materialele elastomere, bonite, sticlele organice au multe trăsături comune și se subordonează, de obicei, aceluiași legități termomecanice.

În domeniul temperaturilor joase, modulul  $E$  al unor asemenea materiale se modifică foarte puțin. La temperaturi  $T > T_g$ , unele dintre ele se înmoaie caracterizându-se prin scăderea rapidă a valorii modulului  $E$ , relativ mică pentru intervalul corespunzător înaltei elasticității.

Realizarea unei încercări termomecanice are la bază dispozitive care asociază influența temperaturii cu efectele constrîngerii mecanice așa cum se poate observa dintr-o reprezentare de principiu a unui asemenea dispozitiv (fig. 53). Elementele constructive includ în primul rând mijloacele de efectuare a sarcinii, valta dintre diferitele tipuri de constrîngerii sau solicitări mecanice, care pot fi, de exemplu, variația riguroasă a temperaturii de lucru, măsurarea corespunzătoare a acesteia, termostatarea etc.

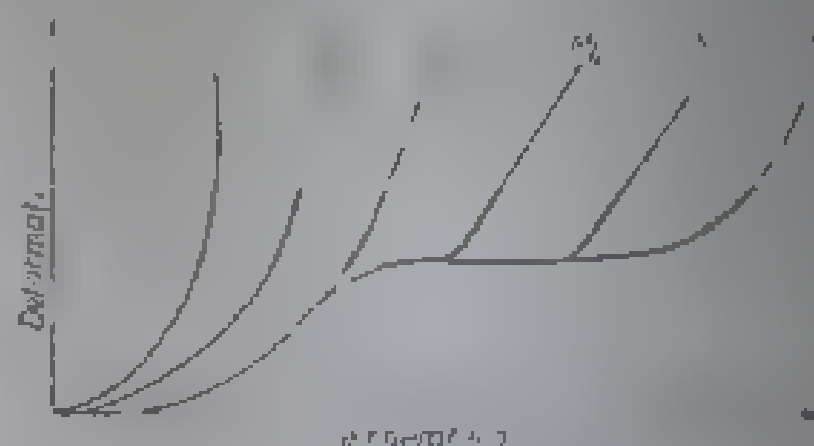
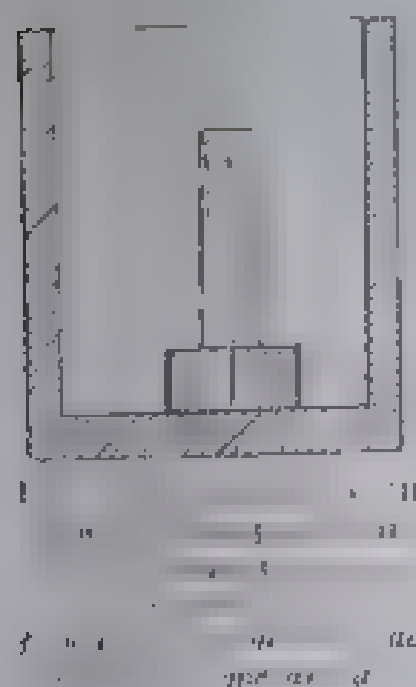


Fig. 54. Curbe termomecanice pentru materiale elastomere identice chimic, dar de mase moleculare diferite.

Curbele termomecanice obținute pentru a ilustra dependența de masa moleculară a sistemului elastomer, supus la asemenea încercări, sînt deosebit de caracteristice, subliniind alina a lor particulară în funcție de temperatură, în cazurile  $M_1 < M_2 < M_3$  ș.a.m.d. (fig. 54).

Polizobutilena, de exemplu, prezintă asemenea curbe termomecanice în funcție de gradul ei de polimerizare.

### 5.2.2. Diverse observații și concluzii experimentale

Materialurile elastomere sînt capabile de manifestarea mai mult sau mai puțin evidentă și a altor proprietăți, decît cele de natură mecanică și termică.

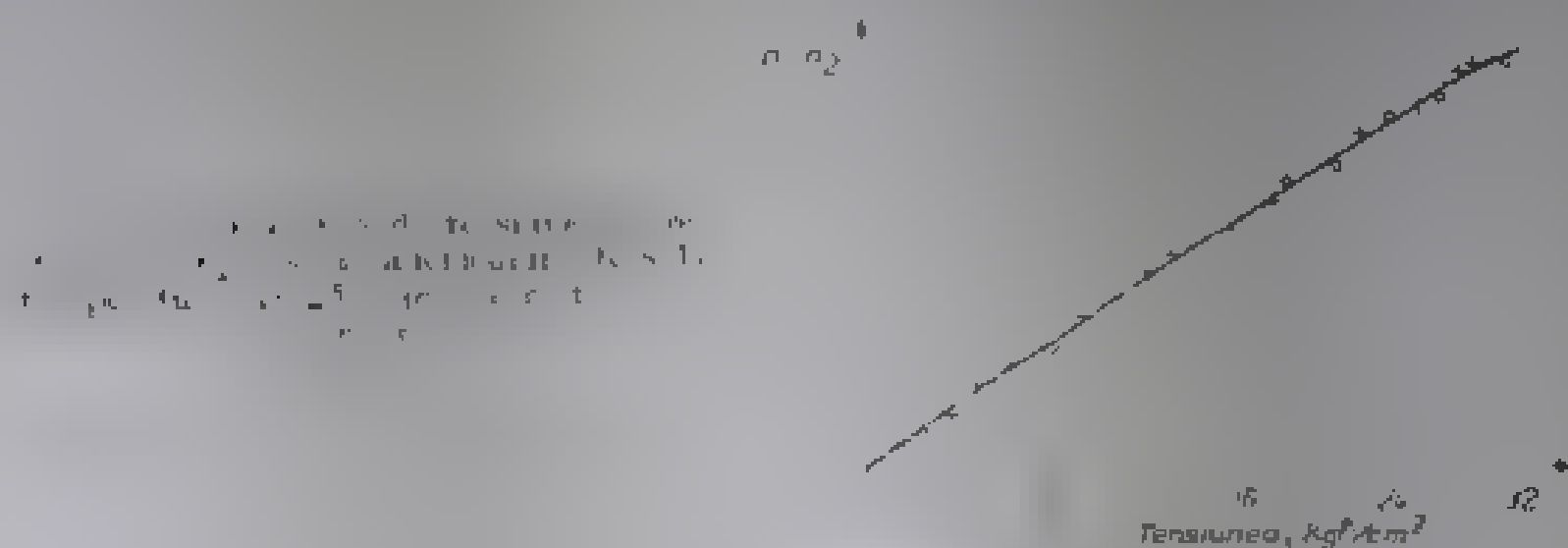
În acest sens se impune semnalarea proprietăților optice, fotoelastice, dielectrice etc.

Elastomerii, de regulă, izotropi, devin, în urma unor deformații suficient de mari și de corespunzător produse în raport cu structura și scopurile urmărite, medii anizotrope capabile de birefrință, cînd sînt asigurate condițiile optice necesare. K u h n și G r ü n [69] au abordat teoretic dependența anizotropiei optice de deformația produsă unui material optic în starea înalt elastică.

Este interesant de arătat că studiile experimentale menite să contribuie la explicarea birefrinței materialelor de tip cauciucos se împletesc cu rezolvarea a două tipuri de probleme și anume, cu acele destinate verificării legilor teoretice și cu interpretarea proceselor de cristalizare.

Dependența existentă între tensiune și birefrință caracteristică cauciucului butadien-stiren (GR-S) are alura din figura 55. Studiul întreprins de F r e l o a r în acest caz, la temperatura de 25°C, nu prezintă efecte de histererezis.

Particularitățile cristalinității elastomerilor și caracterizarea cristalizării andase formează obiectul a numeroase cercetări de laborator, avînd la bază microscopia optică, difractografia razelor X, microscopia electronică, spectrofotometria în infraroșu, rezonanța magnetică nucleară, rezonanța electronică de spin, cu specificul lor de investigare structural-morfologică.



Încercarea propriu-zisă nu are escapare la argînd din starea de tensionare a materialului elastomer cu cristalinitate în ameliorarea, topirea, curgerea lor pe suprafețe glacioase într-unul din cele două cazuri propriu elasticității înalte cu clasificare specială a proprietăților reonomice care, la limita stărilor înalt elastice și viscoelastice, concurează elocvent la descrierea și caracterizarea cît mai completă a comportării fizice atît de diversificate a materialelor similare materiale.

### Bibliografie

- [1] L. F r e l o a r *The Physics of Rubber Elasticity* (Oxford, 1949)
- [2] G. C h a m p e t i e r *Chimie macromoléculaire*, Vol. I, Herman, Paris, 1970
- [3] A. D. J e n k i n s, *Polymer Science - A Vol. 1 as Science Handbook*, Vol. I, North Holland Publishing Company, Amsterdam-London, 1972

- [48] H. Likhtschert, H. Mark. *Kolloid Z.*, **6**, 2, 1926.
- [49] I. Murrk, Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 257, 1944.
- [50] F. Karren. *Phys. Rev.*, **30**, 85, 1932.
- [51] N. Barbolescu, I. Georgescu. *B. Internat. D. Chim. Clujului*, I. *Splinescu in Fizica* Vol. I, ed. H. I. D. P. Dumitru, 1972.
- [52] R. G. Treloar. *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 39, 1944.
- [53] L. Hock, S. Rostren. *Kolloid Z.*, **2**, 10, 1926.
- [54] A. N. Schmidt, C. A. Matheson. *Foundations of High Polymer Theory and Practice*, McGraw-Hill, Book Co., Inc., New York, 1948.
- [55] P. J. Williams. *Polymer Science and Engineering*, Interscience Publishers, New Jersey, 1971.
- [56] A. K. Malmeister, V. P. Lamy, G. A. Lutsenko. *Nepravilnoye zashcheplyeniye materialov*. Izd-vo Zinatne, Riga, 1972.
- [57] K. J. Smith, Jr. *Polymer Science: A Materials Science Handbook*, Editor A. D. Jenkins, North Holland Publ. Co., Amsterdam-London, vol. 1, 349, 1972.
- [58] A. Charlesby. *Radiation Effects in Materials*, Pergamon Press, 1960.
- [59] C. N. Plăvițu. *Fizică moleculară*, Centrul de multiplicare al Universității din Iași, Iași, 1971.
- [60] H. James, E. Guth. *Journ. Chem. Phys.*, **11**, 512, 1943.
- [61] P. J. Flory, Rehner. *Journ. Chem. Phys.*, **11**, 512, 1943.
- [62] L. R. G. Treloar. *Trans. Faraday Soc.*, **39**, 36, 1943; **39**, 241, 1943.
- [63] I. R. G. Treloar. *Rubber Chem. Technol.*, **16**, 740, 1943; **17**, 296, 1944.
- [64] E. Guth, H. James, H. Mark. *Advances in Colloid Science*, Vol. II, New York, 1946.
- [65] P. J. Flory. *Chem. Rev.*, **35**, 51, 1944.
- [66] K. H. Meyer, C. Ferry. *Helv. Chim. Acta*, **18**, 570, 1935.
- [67] R. L. Anthony, R. H. Caston, E. Guth. *J. Phys. Chem.*, **46**, 826, 1942.
- [68] G. Gee. *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 585, 1946; **42 B**, 33, 1946.
- [69] W. Kuhn. *Grün. Kolloid. Zs.*, **101**, 248, 1942.
- [70] A. Kuhn, H. Kuhn. *Helv. Chim. Acta*, **29**, 1095, 1946.
- [71] Helmholtz. *Quart. Journ. Math.*, 1855.
- [72] M. L. Lohmann, P. Simon. *Z. physik. Chem.*, **A 130**, 1, 1928.
- [73] Shimura, N. Namikawa. *J. Soc. Chem. Ind. Japan.*, **32**, Suppl., 196, 1929.
- [74] R. D. Rands, Jr., W. J. Ferguson, J. L. Frather. *J. Research Natl. Bur. Standards*, **33**, 63, 1934.
- [75] N. I. Likhtschert. *Rubber Chem. Tech.*, **8**, 5, 1935.
- [76] R. G. Treloar. *Advances in Colloid Science*, Vol. II (editor H. Mark, G. S. Whitby), Interscience Publishers, New York, 1946.
- [77] A. H. Scott. *J. Research Nat. Bur. Standards*, **14**, 39, 1935.
- [78] A. Saitamach. *Proc. Phys. Soc. London*, **33**, 114, 1941.
- [79] D. W. Kitchen. *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 549, 1942.
- [80] R. M. Fuoss. *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 369, 1939.
- [81] P. Ehrenfest. *Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden*, Suppl., **75 b**, 1933.
- [82] K. Heberreiter. *Z. angew. Chem.*, **33**, 247, 1940.
- [83] H. Eyring. *J. Chem. Phys.*, **4**, 283, 1936.
- [84] W. Kauzmann. *Rev. Modern Phys.*, **14**, 12, 1942.
- [85] I. Gurevici, P. P. Kobeko. *JTF.*, **9**, 1267, 1979.
- [86] V. A. Kargin, N. V. Mikhailov. *Acta physicochim. URSS*, **11**, 343, 1939.
- [87] P. V. Kuzlov. *Fiziko-khimiya ... Gosknaedat*, 1939.
- [88] P. V. Kuzlov, I. I. Kuznetsov, G. I. Gurevici. *Izv. A. N. SSSR, Ser. Khim.*, **1932**, 329, 1937.

Partea a doua  
REOLOGIE MACROMOLECULARĂ  
OBIECTUL REOLOGIEI

**Biologia**, de la o tîlca sistem de cunoştinţe şi proceduri privind deformarea sau curgerea materiei, corelează o arie complexă de procese chimice, fizice şi fenomene particulare susceptibile de investigaţii ştiinţifice proprii.

Începuturile existenței acestui domeniu cu importante aplicații în activitatea practică imediată, identificat cu știința deformării corpurilor, sau a curgerii lor într-o arie punte spațio-temporală de riguroasă interpretare fizico-mecanică, are stravechi rezonanți social istorice. Astfel, cupt anul V î. n. e. m. h. 1, autorul primelor descrieri cunoscute privind construcția și folosirea ceasurilor cu apă, descoperite de el cu aproximativ 16 secole înainte de era noastră, poate fi considerat drept primul reolog din îndelungată istorie a acestor instrumente. El a încercat să măsoare timpul urmind curgerea apei din diferite vase, ferit a fenomenelor de influență temperaturii, a presiunii și a altor factori care afectau sensibilitatea măsurării corectă a intervalelor de timp. O asemenea preocupare, ca și altele de același gen, au suscitat într-o mai mică măsură interesul filozofilor și matematicienilor Greciei sau Romei antice, care meditat asupra originii vieții lucrurilor din natură etc. în atara literelor lor practice.

Istoria reologiei începe să se contureze în epoca Renasterii, când apar concepții și proiecte proprii, singurele care în anul mediu evidențiază, printre altele, corectitudinea reținerii așezării în L. onarale da Vinci, a punctului de colmat al XVII-lea și a proiectelor de curgere apei prin conducte și sisteme de canalizare.

În secolul XVII studiul „elger capăt” o anumită „dezvoltare” datorită contribuțiilor Galilei, și mai târziu ale lui Hooke, la elucidarea unor aspecte ale elasticității corpurilor solide; la acea epocă se constata deja proporționalitatea tensiunilor mecanice în solidele elastice cu deplasările lor, ceea ce stabilise pentru prima dată proporționalitatea deplasărilor cu forțele aplicate, care constituie astăzi unul din cele mai fundamentale principii ale mecanicii.

Mai târziu, în secolul al XIX-lea, Poiseuille relevă curgera laminară a lichidelor în tuburi cilindrice, ceea ce poartă numele "ecuațiile în domeniul reologiei" au luat un avânt treptat în deceniele următoare, ajungând să cuprindă în prezent o gamă largă de informații de specialitate, cuprinse organizat în numeroase lucrări științifice de profil.

În urma războiului, conștientul și noul sistem s-au lăsat în creșterea  
națională și activitate la Birmingham și au primit dreptul de a fi  
președintele Birmingham și de a da donațiunile naționale de 1946,  
și au fost adăuși la lista de donațiunile de 1946.

*factorul timp.* Astfel, apa se comportă ca un fluid newtonian în experimentele olaşnute, dar, dacă este supusă unor vibraţii cu frecvenţă foarte înaltă, în ea încep să se propage unde ca şi într-un corp solid. Cauza acestei aşteptate schimbări de comportare constă în faptul că răspunsul materialului este în esenţă de natură moleculară, incluzînd pe de o parte deformarea legăturilor intermoleculare, iar pe de altă — deplasarea moleculelor —, unele în raport cu altele. În general, o tensiune se poate solda cu deformarea legăturilor din molecule, deplasările lor fiind foarte mici. Fenomenul de curgere a moleculelor presupune un timp considerabil mai lung. Astfel, într-un cîmp de tensiuni aplicate foarte rapid, ca în cazul unor vibraţii de înaltă frecvenţă, tensiunea se poate aplica înainte ca moleculele să fi avut timp să se deplaseze apreciazabil, în acest caz, este anihilat doar mecanismul elasticităţii. Studiul complex al proprietăţilor reologice implică menţionarea condiţiilor de cercetare a materialului.

Cunoașterea caracteristicilor și a proprietăților fizico-mecanice presupuse în abordarea ecologică a stării comportamentale a materialelor polimere ajută, pe de altă parte, și tehnologia modernă de prelucrare a acestora.

Particularitățile de structură moleculară și proprietățile reologice ale materialelor polimerice se corelează teoretic și experimental în studii care vizază cu precizie mecanismele intime și interdependențele de tipul deformare-tensiune. *Elasticitatea și înalta elasticitate* a unor medii reprezintă doar câteva din multiple și variatele manifestări concrete de stare sau de răspuns ale materialelor clasice ori moderne.

Studiuul neclogica proprietăților mecanice relevă numeroase caracteristici structurale în funcție de care influențează aceste proprietăți, concomitent cu procesele de mărțare propriu zgeru și deformări materiei.

Rălogia sistemelor macromoleculare, cu structuri și morfologii întinse atât la particulele macromoleculare cât și la entitățile structurale în cadrul macromoleculor, sunt rațiuni care stau la baza interpretării molecular-cinetice a fenomenelor fizice, a unor sau altora din diversele comportări fizice ale macromoleculor. Modelul de bază se deplasează foarte puțin în limitele fizice ale fenomenelor la nivelul macromoleculor, contribuind la schimbarea perspectivei asupra fizicii celulelor macromoleculare ale sistemului în stare de cur.

În procesul de deformare plastică sunt strâns legate, în funcție de viteza de deformare, următoarele fenomene: vizibilitatea entităților, de dispersiunea conformațională a lanțurilor, procesele de reamplasare concurențiale în ansamblul mișcărilor micro- și macrobrowniene, proprii sistemului reologic. Înscriserea proceselor elementare în fenomenele macroscopice, proprii curgerii, depinde — evident, de la caz la caz — de natura fizico-chimică a materialului. Comportarea reologică a unui material poate avea caracterul unui solid sau al unui lichid, în funcție de viteza de deformare și viteza de relaxare. Astfel, un material este solid dacă pe o perioadă de timp suficient de lungă se poate prezenta ca un solid și nu se deformează în mod semnificativ în timpul respectiv. Într-o anumită măsură, caracterul de solid sau de lichid este o noțiune relativă, în funcție de viteza de deformare și viteze de deformare infinitesimale. Starea de fluaj a unui material este concludent descrisă de teoria viscoelasticității liniare.

clasei *naia d'hoi* (de azi), caracterizată ca mişcare de înfruntare a societăţii  
 care, la rândul ei, formează grupul *g'hoi* (de azi) şi a grupului *re d'hoi* (de azi).



## Capitolul VI

### TEORIA FENOMENOLOGICĂ A COMPORTĂRII MECANICE PROPRII SISTEMELOR MACROMOLECULARE

#### 6.1. Proprietăți mecanice specifice polimerilor

Cunoașterea sistematică a caracteristicilor fizico-structurale ale macromoleculor și prin aceasta, aprofundarea proceselor definitori ale proprietăților mecanice, exteriorizarea în comportarea și în folosirea materialelor polimerice, se află la baza preocupărilor teoretico-practice ale reologiei moderne. Proprietățile mecanice preponderent remarcabile în comportarea majorității materiilor macromoleculare solide, se identifică adesea cu *elasticitatea* și cu *înalta elasticitate* a acestora. Se știe astfel că în comparație cu metalele, a căror limită de elasticitate la alungire este doar de câteva procente din lungimea inițială a probei, polimerii sînt capabili de alungiri reversibile care ating, în cazul elastomerilor, chiar și câteva sute de procente, față de lungimea inițială a probelor. În timp ce metale deformabile macromoleculare au modulul lui Young de  $10^{10} - 10^{11}$  N/m<sup>2</sup>, unii polimeri elastomeri au același modul de ordinul  $10^5 - 10^6$  N/m<sup>2</sup>.

Cum, în practică și *elasticitatea* *permanentă* sînt de asemenea proprietăți mecanice prezente cu un grad înalt de specificitate în comportarea mecanică a polimerilor.

Cum aceste proprietăți ale polimerilor sînt determinate de structura lor macromoleculară este interesant în acest context să se urmărească și interconexiunile proprietăților cinetico-morfologice cu însușirile mecanice fundamentale ale materiilor polimerice destinate prelucrării tehnologice și folosirii practice.

În acest sens, deosebit de semnificativul influențat de catenele lungi în polimeri, precum și de legăturile inter și intracatenare. În acest sens este necesar să se țină seama de faptul că o moleculă polimeră nu se găsește niciodată izolat și că ea este în interacțiune cu vecinele sale similare. Fie că participă la agregarea și la condensarea sistemului, fie că se află în soluție. Astfel, în descrierea proprietăților polimerilor trebuie să se ia în considerație și caracteristicile intermoleculare.

Așa cum s-a mai arătat, proprietățile mecanice ale polimerilor sînt condiționate de existența legăturilor din interiorul aceleiași catene, care sînt mai puternice decât legăturile dintre catene, apărute ca urmare a interacțiunilor intermoleculare.

În ceea ce privește rotația complet liberă în jurul legăturilor de valență, energia vibrațională a moleculei și unghiurile de valență rămîn constante. În același timp, poziția relativă a diferitelor grupe de atomi din moleculă se schimbă, iar moleculele pot fi considerate *echivalente din punct de vedere energetic*. Modificările de conformație (fig. 56) și variația asociației dintre capetele lanțului polimer afectează entropia sistemului. În asemenea circumstanțe devine posibilă analogia dintre comportarea mecanică a unui polimer ideal și aceea a gazului ideal; în această analogie polimerul

1. Se consideră o probă de material elastică, cu lungimea inițială  $l_0$  și aria a secțiunii transversale  $A$ . Sub acțiunea unei forțe  $F$ , proba se deformează elastic, având o lungime finală  $l$ .

2. Se definește tensiunea  $\sigma$  ca fiind raportul dintre forța  $F$  și aria  $A$  a secțiunii transversale a probei. De asemenea, se definește deformarea elastică  $\epsilon$  ca fiind raportul dintre variația lungimii  $\Delta l$  și lungimea inițială  $l_0$ . Pentru materiale elastice, tensiunea și deformarea sunt proporționale, conform legii lui Hooke.

3. Modulul de elasticitate sau modulul lui Young, notat cu  $E$ , este o constantă care caracterizează rigiditatea materialului. El reprezintă raportul dintre tensiune și deformare.

$$\sigma = E \epsilon$$

4. Tensiunea și deformarea sunt proporționale:

$$\sigma = E \epsilon \quad (161)$$

5.  $E$  reprezintă modulul de elasticitate sau modulul lui Young, fiind una din proprietățile fizice caracteristice ale materialului.

6. Pentru materiale elastice, modulul de elasticitate este o constantă care depinde de natura materialului și de structura sa internă.

7. Modulul de elasticitate este o mărime scalară, care are unitatea de măsură  $\text{N/m}^2$  în Sistemul Internațional.

8. Modulul de elasticitate este o mărime caracteristică pentru fiecare material și este independent de dimensiunile probei.

9. Modulul de elasticitate este o mărime fizică care caracterizează rigiditatea materialului și este independentă de dimensiunile probei.

## 6.1.2. Geometric lessons for

### 0.2.2.1. *Starea de tensiune a unui orii elementare*

te, în așa fel încât componentele sale să fie normale, sau  
să fie în jurul unui punct, ca măsură a zărilor și a direcțiilor  
compuse atunci când mărimea și direcția forței  
sunt deja cunoscute.

perpendicular pe direcția axei  $OY$ .  
 — Dacă acestui element poate fi

4.4 1/2 sec after the first time a 1 sec burst occurs, the

### 6.2.3. Geometria miilor deformate

Sub acțiunea unui sistem de forțe echilibrate, un corp solid în echilibru este supus de deformare. În cazul corpurilor perfect elastice, deformările apar instantaneu și dispar atunci când tensiunea este înlăturată. În cazul unor feluri de vase,

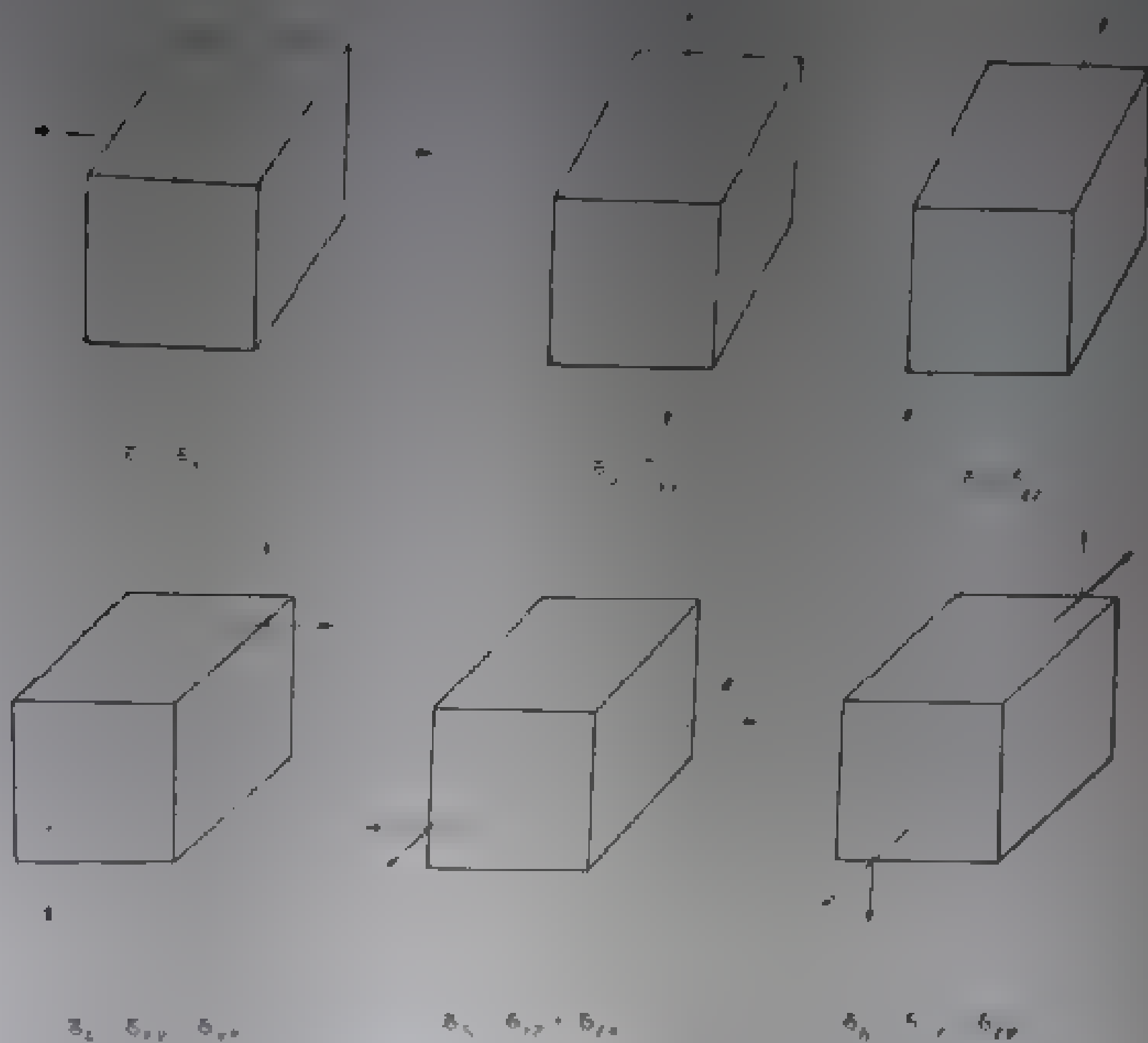


Fig. 61. Interitelo combinate „echilibrate” ale componentelor tensiunii care acționează asupra unui volum elementar cubic

se pot produce deformări permanente care continuă și după acțiunea tensiunii, care duc deformări crescînde, care mai continuă și după dispariția tensiunii.

În cazul general, ca o consecință imediată a stării de tensionare a unui mediu deformabil, așezarea relativă a particulelor se schimbă față de cea anterioară deformării.

Dacă  $x, y, z$  sînt coordonatele de poziție ale unei particule înainte de deformare, iar  $(x+u), (y+v), (z+w)$  — coordonatele nou poziționate după deformare, atunci vectorul  $i \cdot u + j \cdot v + k \cdot w$  reprezintă deplasarea particulei ca a  $u, v$  și  $w$  în direcțiile  $i, j$  și  $k$  respectiv. Dacă  $u, v$  și  $w$  sînt funcții de  $x, y$  și  $z$ . Pentru a determina pe  $u, v$  și  $w$  în funcție de  $x, y$  și  $z$  este necesar să se examineze mai întin comportarea unui element de volum elementar fizic al deformării se desprinde observînd că atunci cînd o probă, în

de volum  
bare rela-  
punct dat.  
scumpusă

axei  $OX$ ,  
; în mod  
elementului



$\gamma_{xy}$

planul  $X$ ).  
transforma-  
este, în timp  
tă de detor-  
elementul  
re în planu

i  $(x, y, z)$  în  
ea este con-  
simplu fir  
und variația

Componentele deformației simple se exprimă matematic prin:

$$\begin{cases} \gamma_1 = \gamma_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}, \\ \gamma_2 = \gamma_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}, \\ \gamma_3 = \gamma_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z}; \end{cases} \quad (266 \text{ a})$$

$$\begin{cases} \gamma_4 = \gamma_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}, \\ \gamma_5 = \gamma_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}, \\ \gamma_6 = \gamma_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}. \end{cases} \quad (266 \text{ b})$$

Modurile deformații într-un punct dat sînt analoge cu micile tensiuni în acel punct. Pentru a afla mărimea acestor deformații este necesar să se cunoască orientarea elementului de volum, componentele deformațiilor mici pot fi perfect exprimate prin componentele întinderii, numai în cazul în care și volumul elementar este orientat în mod corespunzător. Aceste componente ale întinderii se numesc *deformații principale* ( $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ ), prin analogie cu tensiunile principale. Se demonstrează că în cazul unui corp *isotrop, perfect elastic*, direcțiile tensiunilor principale coincid cu cele ale deformațiilor prin ipoteză.

### 6.3. Comportări reologice simple

#### 6.3.1. Elemente de teoria elasticității

##### 6.3.1.1. Solid hookeean

În geometria lui Euclid se considera, de exemplu, că un triunghi dintr-un material solid poate fi transportat dintr-un loc în altul fără modificarea formei, admițîndu-se astfel într-un concept ideal, existența solidului rigid. În mecanica corpurilor continue deformabile și în special, în concepția lui Hooke (1696) intervine însă ca noțiune fundamentală *elasticitatea corpului solid*.

Hooke a găsit că un arc metalic sau un fir de sîrmă, sub acțiunea forțelor (gravitație, sarcină, solicitare mecanică), suportă alungiri proporționale cu mărimea forțelor deformante. În termenii legii lui Hooke generalizate, se definește *solidul hookeean* în care se subordonează, în anumite limite, legii de proporționalitate următoarele:

Forma cea mai simplă a legii lui Hooke:

$$\epsilon = \frac{\sigma}{E}$$

corelează câteva din mărimile definitorii ale unei experiențe date. Astfel, sub acțiunea unei forțe de întindere  $F$ , lungimea inițială  $l_0$  a unui fir de sîrmă:

Coefficientul  $K$  este inversul modului de elasticitate ( $K = 1/\delta$ ) și se numește *coeficient de plasticitate*; el caracterizează o anumită maleabilitate moleculară și constituie o constantă a deformării. După cum se vede din relațiile (267), deformarea totală a unui corp la un moment dat poate fi exprimată prin ansamblul constantelor  $K_i$ .

Ecuațiile (267) pot fi transcrise în formă inversă, dându-se posibilitatea de a exprima tensiunea ca sumă a tuturor componentelor deformării respective:

$$\begin{aligned}\tau_1 &= \delta_{11} \gamma_1 + \delta_{12} \gamma_2 + \delta_{13} \gamma_3 + \delta_{14} \gamma_4 + \delta_{15} \gamma_5 + \delta_{16} \gamma_6 \\ \tau_2 &= \delta_{21} \gamma_1 + \delta_{22} \gamma_2 + \delta_{23} \gamma_3 + \dots + \delta_{26} \gamma_6 \\ &\vdots \\ \tau_6 &= \delta_{61} \gamma_1 + \delta_{62} \gamma_2 + \delta_{63} \gamma_3 + \dots + \delta_{66} \gamma_6.\end{aligned}\quad (268)$$

### 6.3.1.3. Caracterizarea deformării din punct de vedere energetic

Lucrul mecanic efectuat pentru a deforma unitatea de volum dintr-un corp solid depinde de toate aceste module elastice  $\delta_i$  (sau inversele lor  $K_i$ ). Acest lucru mecanic, sau *energia liberă de deformare*, se exprimă sub forma:

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \gamma_i \delta_{ij} \gamma_j. \quad (269)$$

Valoarea lui  $\delta_{ij}$  este dată de

$$\delta_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial \gamma_i \partial \gamma_j}.$$

În cazul unei deformări elastice, termenul de *energie de deformare* se confundă cu cel de *potențial elastic*. Dacă se ține seama de schimbările termodinamice care apar în materialul deformat, potențialul elastic poate fi identificat cu *energia liberă*.

Identificarea acestui potențial elastic cu energia liberă de deformare este deosebit de importantă în cazul polimerilor.

Se știe că un mediu în echilibru, care nu se află în stare de tensionare, tinde să aibă întotdeauna o valoare minimă a energiei libere. Se menționează totuși că este obligatoriu ca acestei valori minime a energiei libere să-i corespundă și valoarea minimă a energiei potențiale. Este știut că, în general, deformarea contribuie la creșterea energiei libere a sistemului deformat; aceasta se datorează fie unei creșteri a energiei potențiale, fie unei scăderi a entropiei. În cazul sistemelor perfecte, de exemplu, energia liberă crește în timpul deformării datorită creșterii energiei potențiale a rețelei. În cazul materialelor reale, deformarea nu produce variația energiei, care rămâne practic constantă, avînd loc doar o scădere a entropiei. În general, deformarea polimerilor și a elastomerilor nu poate fi pur energetică sau pur entropică; ea poate implica atât energia internă cât și entropia, iar constantele elastice se pot scrie în expresii de forma

$$\delta_{ij} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \gamma_i \partial \gamma_j} - T \frac{\partial^2 S}{\partial \gamma_i \partial \gamma_j} \right) = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial \gamma_i \partial \gamma_j}. \quad (270)$$

Într-o asemenea expresie,  $U$  reprezintă energia internă,  $S$ —entropia,  $F$ —energia liberă a cristalului iar  $T$ —temperatura absolută.



sensitivity  
5 module  
module-  
independ-

(270°)

acestui

est fapital  
parametri  
erat prin

o. zolrop.

(272)

## Informații

273)

al acestor  
antele lui

(274)

$$2 \frac{\partial^2 \gamma_{xz}}{\partial y \cdot \partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left( - \frac{\partial \gamma_{yz}}{\partial x} + \frac{\partial \gamma_{xz}}{\partial y} - \frac{\partial \gamma_{xy}}{\partial z} \right),$$

$$2 \frac{\partial^2 \gamma_{yx}}{\partial x \cdot \partial z} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial \gamma_{yz}}{\partial x} - \frac{\partial \gamma_{xz}}{\partial y} + \frac{\partial \gamma_{xy}}{\partial z} \right),$$

$$2 \frac{\partial^2 \gamma_{zx}}{\partial x \cdot \partial y} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial \gamma_{yz}}{\partial x} + \frac{\partial \gamma_{xy}}{\partial y} - \frac{\partial \gamma_{xy}}{\partial z} \right).$$

Ecuatiile (280) rezultă din definițiile componentelor deformației exprimate prin ecuațiile (266). Astfel, prima din ecuațiile (280) se poate obține din:

$$\frac{\partial^2 \gamma_{xz}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right) = \frac{\partial^3 u}{\partial x^2 \cdot \partial y^2},$$

$$\frac{\partial^2 \gamma_{yz}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right) = \frac{\partial^3 v}{\partial x^3},$$

$$\frac{\partial^2 \gamma_{zx}}{\partial x \cdot \partial y} = \frac{\partial^2}{\partial x \cdot \partial y} \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) = \frac{\partial^3 u}{\partial x^2 \cdot \partial y} + \frac{\partial^3 v}{\partial y^2 \cdot \partial x^2},$$

rezultând imediat ecuația:

$$\frac{\partial^2 \gamma_{xz}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \gamma_{yz}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \gamma_{zx}}{\partial x \cdot \partial y}.$$

Prin urmare, că ecuațiile (278), (279) și (280), au fost deduse din definițiile tensiunii și deformației, fără să se fi făcut vreo precizare sau ipoteză cu privire la legătura cu proprietățile mediului examinat; având în vedere această omisiune simplificatoare în etapa dată, este necesar să se adauge la aceste ecuații și altele care să definească proprietățile mediului. Ecuațiile (267) sau (268) pot furniza în acest sens informații suplimentare necesare. În cazul unui solid elastic izotrop sînt adecvate ecuațiile (273), în locul sistemului de ecuații mai generale (268). În felul acesta, ecuațiile (268), (279) și (280) dau un mod în care variază tensiunea și deformația într-un material elastic izotrop aflat în stare de echilibru.

## 6.5.2 Elemente de hidrodinamică fluidelor newtoniene

### 6.5.2.1 $\mu = \eta = \text{const}$

Legea de comportare a lichidului viscos ideal, subordonată legii lui Newton (1687) este caracterizată de tensiuni proporționale cu viteza de deformare; se știe că viteza de deformare într-un lichid nu depinde de mărimea deformației, pe cînd în solide viteza de deformare este proporțională cu deformația, fără ca viteza acesteia să o influențeze.

Mediile reale deformabile, solide sau lichide, au comportări care se abat de la legea lui Hooke, respectiv legea lui Newton. Curgerea fluidului incompre-

În general, în exemplul discutat,  $v_y$  este funcție de  $x$ , după cum  $v_x$  este funcție de  $y$ . Deoarece  $\gamma_{xy}$  include atât rata de deformare a deplasării  $x$  cu  $y$ , cât și rata de deformare a deplasării  $y$  cu  $x$ , valoarea totală a lui  $\partial \gamma_{xy} / \partial t$  trebuie să fie  $\left( \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right)$ , astfel că ecuația (282) devine:

$$\tau_{xy} = \eta \left( \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right). \quad (283)$$

Tensiunile de forfecare în planul  $XOY$  sau  $YOZ$  se pot exprima, în mod asemănător, în funcție de gradientii vitezelor în planurile respective.

$$\tau_{yz} = \eta \left( \frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right), \quad (283)$$

$$\tau_{zx} = \eta \left( \frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right).$$

Ecuațiile (283) descriu comportarea hidrodynamică a unui volum infinitesimal.

### 6.3.2.3. Tensiunile neomogene. Ecuațiile diferențiale fundamentale ale mișcării viscoase

Ca și în cazul termenilor clasici, se poate proceda ca pornind de la proprietățile cunoscute ale materialului de volum, să se deducă comportarea hidrodynamică a unei probe finite de material respectiv. Din punct de vedere matematic, problema se reduce la rezolvarea unui sistem de ecuații diferențiale cu derivate parțiale, supuse unor condiții limită.

Stabilirea ecuațiilor diferențiale fundamentale care descriu curgerea viscoasă presupune generalizarea relațiilor de legătură (283) dintre tensiune și gradientul vitezei. În cazul general, cînd fiecare componentă a vitezei variază cu coordonatele de poziție, tensiunea implicată de *rezistența viscoasă* se poate scrie prin următoarele ecuații:

$$\begin{aligned} \tau_{xx} &= 2\eta \frac{\partial v_x}{\partial x}, \\ \tau_{yy} &= 2\eta \frac{\partial v_y}{\partial y}, \\ \tau_{zz} &= 2\eta \frac{\partial v_z}{\partial z}, \\ \tau_{xy} &= \eta \left( \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right), \\ \tau_{yz} &= \eta \left( \frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right), \\ \tau_{zx} &= \eta \left( \frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (284)$$

Sint și cazuri ca, de exemplu, curgerea printr-un tub capilar sau printr-o două plăci plane paralele infinite, în care efectul  $\sigma$ ) predomină, viscozitatea fiind mult mai importantă decât inerția. Acest caz simplu de comportare hidrodinamică apare în condițiile unui fluid cu viscozitate mare, aproape de pereți ce limitează volumul său și pentru care accelerația  $\partial v_i / \partial t$  a fiecărei particule este mică. Atunci când viscozitatea este factorul determinant, se aplică ecuațiile diferențiale ale curgerii viscoase, sub următoarea formă:

$$F_x - \frac{\partial P}{\partial x} - \eta \nabla^2 v_x = 0$$

$$F_y - \frac{\partial P}{\partial y} + \eta \nabla^2 v_y = 0 \quad (287)$$

$$F_z - \frac{\partial P}{\partial z} + \eta \nabla^2 v_z = 0$$

Cercetarea de specialitate se concentrează asupra cazului simplu, în care viscozitatea este predominantă, problemele de curgere a polimerilor implică acest tip de comportare hidrodinamică.

Ecuațiile (287) pot fi mult simplificate în problema care presupune geometrie simplă. Dacă simetria spațială este astfel încât viteza fluidului depinde numai de una din coordonatele de poziție, curgerea poate fi descrisă de o singură pereche de variabile: deformare, tensiune.

Dacă, ca exemplu, viteza fluidului într-un punct este îndreptată după direcția  $OX$  ( $v_y = v_z = 0$  și  $\partial v_x / \partial x = \partial v_y / \partial y = 0$ ), ecuația adaptată este:

$$\eta \cdot \frac{\partial v_x}{\partial z} = \tau_{xz} \quad (288)$$

Ecuația (288) este aplicabilă atât atunci când  $x, y, z$  condiționează un sistem de coordonate fixe datorită faptului că în cazul în care direcția orientării variază în timp,  $\partial v_x / \partial z$  trebuie privită ca fiind proporțională cu gradientul vitezei, datorită curgerii.

Ecuația (288) poate fi folosită în tratarea cantitativă a acelor probleme care prezintă abordarea unor cazuri particulare de curgere viscoasă newtoniană, cum sunt, de exemplu, curgerea unui fluid viscos printr-un capilar, sau într-o soluție în mișcare de rotație relativă.

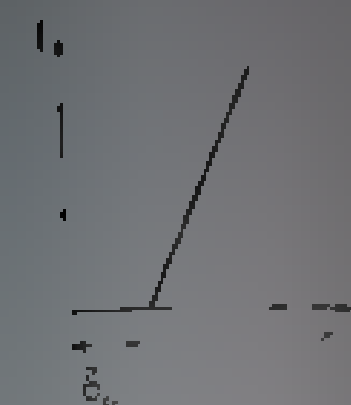
## 6.4 Alte forme de manifestare reologică

### 6.4.1. Fluide newtoniene

Curgerea newtoniană, caracterizată de tensiuni de forfecare mici, se supune legii lui Newton:

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dx} = \eta \cdot \frac{d}{dt} \quad (289)$$

...ntă prin raportul  
precum și viteza  
...ă caracterizează



...nensulțunând — lichid  
pseudoplastice; d — plasti-  
citate

...este independent  
de tensiunea de for-  
...  
... tensiunea de forfe-  
...regimurilor stațio-  
...are.

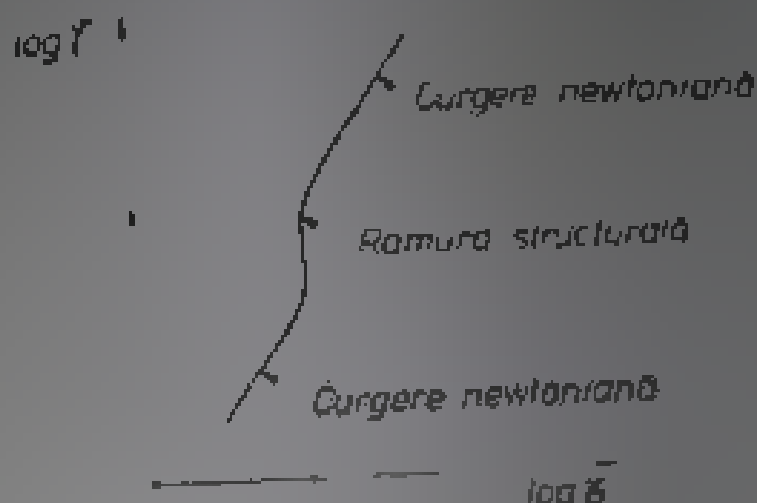
...pot fi consemnate,  
...ă a lichidului new-  
... la forfecare a unui  
... reversibilă a visco-  
...). Aceasta se explică  
...macromoleculare din  
... direcția forfecării.  
... vitezei de forfecare,  
...liniaritatea curbei de  
...ducerea curgerii sta-  
...proporțională cu ten-  
...e unui astfel de mate-  
...centul de viscozitate,  
...lichidului newtonian.  
...stătuie existența unei  
...b care nu mai are loc  
...ewtoniană (fig. 64, d).

...ta 64, d, Bingham

Limitei de curgere,  $\tau_0$ , materialul nu curge. Pentru tensiuni mai mari decât  $\tau_0$ , se definește o *viteză de forfecare staționară*, care nu este proporțională cu tensiunea totală  $\tau$ , ci cu diferența  $\tau - \tau_0$ .

Pentru materialul plastic a cărei diagramă de curgere prezintă o curbă accentuată se folosește deseori denumirea de material *pseudoplastice* [6].

Fig. 65. Curba de curgere în coordonate  $\log \dot{\gamma} - \log \tau$ , pentru un lichid newtonian [8]



Tipurile generale de curbe de curgere reprezentate în figura 64, sînt grupate în modul sugerat de către H ou w i a k [7]. Astfel curba (a) descrie curgeri newtoniană, curba (d), — plasticitatea Bingham, iar (b) și (c) corespund curgerii newtoniene. Caracterul newtonian se manifestă pentru valori mari ale viscozității

Ecuația (289), corespunzătoare legii lui Newton, poate fi reprezentată printr-o curbă  $\log \dot{\gamma} = f(\log \tau)$  (fig. 65). Curba de curgere din figura 65 este tipică pentru un lichid newtonian. Se observă forma de S [8]. Astfel, pentru valori foarte mici și pentru cele foarte mari ale vitezelor și tensiunilor de forfecare, aceste mariimi sînt proporționale. Cele două dependențe extreme corespund viscozității newtoniene minime ( $\eta_{\min}$ ) și viscozității newtoniene maxime ( $\eta_{\max}$ ); aceste valori constante ale viscozității satisfac condiția

$$\eta_{\max} > \eta_{\min}$$

Viscozitatea newtoniană impaiă ( $\eta_{\min}$ ) este regăsită în totalitatea stărilor sistemului, pentru o modificare de structură nu sînt sesizabile viscozități noi. Se poate presupune că forțarea mișcării moleculelor într-un sistem sub influența unei forfecări produce modificări ale unei structuri spontane, datorită faptului că moleculele pot spația înaintea regimului de curgere modificându-se structura.

Acțiunea forfecării asupra sistemului depășește cu siguranță acțiunea exercitată asupra structurii sistemului depășește cu mult influența viscozității, iar creșterea vitezelor și a tensiunilor de forfecare implică o modificare structurală. De fapt, acestea sînt chiar condițiile pentru care viscozitatea newtoniană devine constantă.

Pentru a număra curbele de curgere pentru un lichid newtonian (fig. 65) se poate folosi structura deoarece în acest interval trecerea de la o structură de valori mici la altă structură o schimbare în structura polimerului sub influența forfecării fapt care poate fi ușor sesizat prin măsurători de viscozitate. În acest condiții, raportul  $\eta$  devine dependent de tensiunea de forfecare și de viteză, ca atare cuvîntul, dispăre proporționalitatea dintre  $\dot{\gamma}$  și  $\tau$ .

Cel mai simplu mod de construire a curbei de curgere constă în stabilirea ei punct cu punct. Aceasta înseamnă să se aplice o tensiune de forfecare omogenă  $\tau$ , cunoscută și să se observe viteza de forfecare cores-

...espectiv.  
...lui Bingham (290) se  
...tra tensiuni inferioare

...o altă detri-  
pe curbă și a.m.d.  
tanta în timp și  
grafică a proprie-  
care arată cum



ura 66, a este repre-  
Newtonian (copolimer  
log  $\eta$ —log  $\tau$ , care  
entind anomalia ale  
t mai abrupte decât  
fecare.

sint echivalente în  
re [8].

6 (fig. 65) se numesc  
eculare ca: polimeri  
uate, sau soluții care

enal fără a se lua în  
re ale acestuia, istoria  
referiri doar la efectele  
ul interpretării rigurose  
epinde exclusiv de pre-  
ența, indiferent de con-  
nante de măsurătoare.  
ae tixotropice, caracte-  
devine esențială istoria  
s (de exemplu, suspensii  
ezintă sub formă de gel;  
numește acest fenomen

că este lăsat un timp în  
punde specific de natura

materialului aflat în suspensie, de concentrație etc. Procesul de formare a gelului poate să dureze o fracțiune de secundă, sau câteva ore. Sistemele tixotropice au comportări reologice care depind atât de temperatură și de concentrație, cât și de stadiul transformării sol-gel, asemenea dependențe

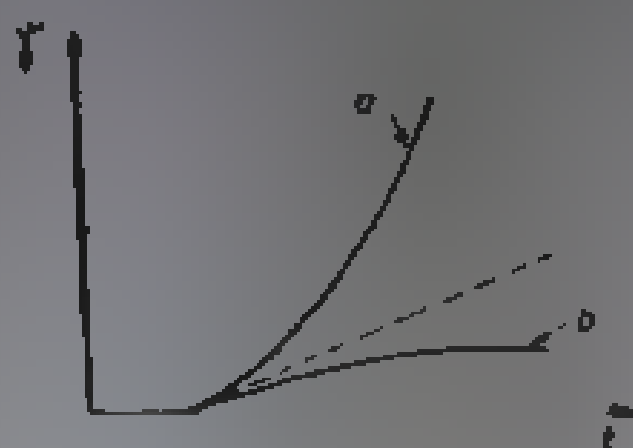


Fig. 67 Variația temporală a deformației la tensiune de forfecare constantă, în cazul unui material tixotropie

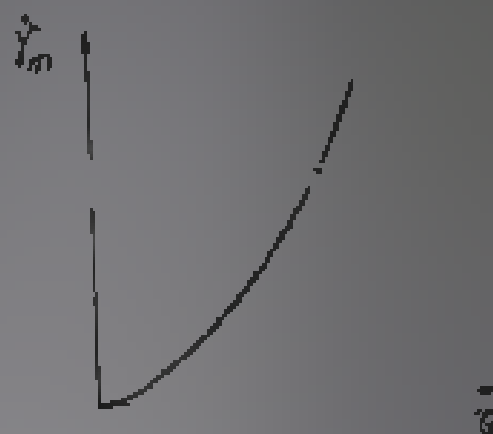


Fig. 68 Curba de curgere a unui material tixotropie la un moment dat al gelificării.

fac ca în studiul proprietăților reologice să se țină seama de amănuntele evoluției istorice, chiar din momentul formării suspensiei.

Problema principală a reologiei materialelor tixotropice constă în determinarea curbei de curgere a unui material pentru fiecare stadiu al transformării sol-gel. Deoarece în rezolvarea unei asemenea probleme apar dificultăți legate de afectarea chiar a actului de măsurare prin perturbarea mecanică a mediului, care influențează structura substanței tixotropice, procedeul de determinare a curbei de curgere a unui material tixotropie prezintă unele particularități.

O probă dintr-un material tixotropie, supusă la o tensiune constantă de forfecare, reacționează în unul sau altul din modurile indicate în figura 67 și regăsim fie în curba (a), fie în curba (b). Modul curbării din diagrama (a), care redă variația în timp a deformației de forfecare, indică faptul că fenomenul de curgere distruge structura gelului, iar viteza de curgere crește. Curbarea ca în ramura (b) indică formarea structurii de gel, neglijându-se influența perturbării mecanice. Tangenta inițială — atunci când poate fi înălțată perturbării mecanice — reprezintă curgere produsă ca urmare a existenței unei tensiuni de forfecare  $\tau$  constante, înainte ca actul măsurării să fi afectat în mod apreciabil structura inițială; panta acestei tangente inițială ( $d\gamma/dt|_{t=0}$ ) reprezintă tocmai valoarea vitezei de forfecare pentru tensiunea dată  $\tau$ . Repetind măsurătoarea pentru diferite valori ale tensiunii  $\tau$  se pot obține principiile curbei de curgere, reprezentată în figura 68.

Fiecare din punctele experimentale care definesc curba de curgere ar trebui să fie determinat, în principiu, pentru o nouă probă, întrucât istoria anterioară a probei a fost ștearsă ireversibil la prima măsurătoare. În practică, dacă transformarea sol-gel este pur reversibilă, este posibil să se folosească aceeași probă de mai multe ori, „ștergînd” efectul intervenției mecanice prin agitare; pentru a obține, după aceea, gradul dorit de gelificare a probei, se lasă suspensia în repaus un timp determinat.

Curba din figura 68 reprezintă curba de curgere a unui material tixotropie la un moment dat al gelificării. Dacă o astfel de curbă de curgere se determină pentru o serie de valori diferite ale timpului de repaus (timpul cît gelul a fost



Modelul mecanic tipic pentru fluidul newtonian este un cilindru cu piston umplut cu un lichid a cărui vâscozitate este  $\eta$ .

Resortul elastic și cilindrul cu piston pot fi combinate în două moduri. Prin dispunerea lor în serie (ca în figura 71), se obține *elementul Maxwell*,

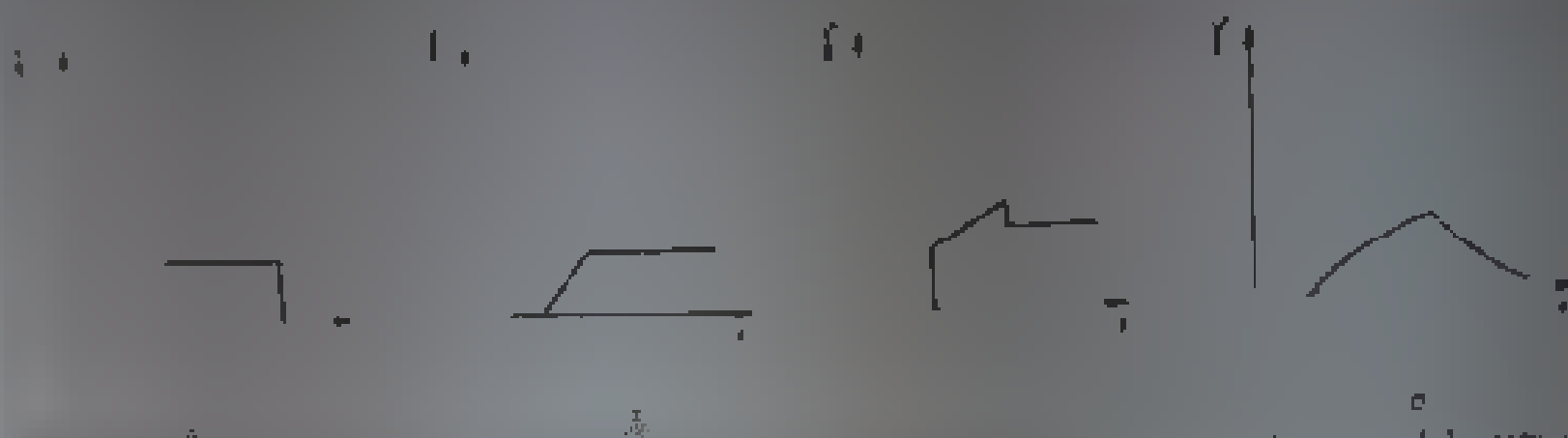


Fig. 70 - dependența deformației de timp la tensiune constantă pentru diferite modele simple [12]

a — resort elastic (solid elastic ideal); b — cilindru cu piston (fluid newtonian); c — element Maxwell (elasticitate și curgere); d — element Voigt (răspuns elastic întârziat)

care la aplicarea unei forțe are reacții ce redau atât elasticitatea, cât și curgerea (fig. 70c). la aplicarea forței, resortul se alungește, în timp ce pistonul se deplasează lent în cilindru. Prin îndepărtarea forței, numai resortul revine la poziția inițială. Deformația totală  $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$  se exprimă așadar prin ecuația

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{\eta} \cdot \tau + \frac{1}{G} \cdot \frac{d\tau}{dt} \quad (291)$$

Această ecuație demonstrează că viteza totală de variație a deformației este compusă din viteza de curgere  $\left(\frac{\tau}{\eta}\right)$  și viteza variației părții elastice a deformației  $\left(\frac{1}{G} \cdot \frac{d\tau}{dt}\right)$ .

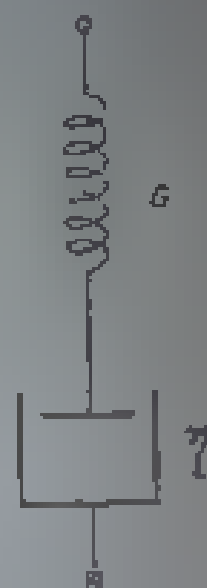


Fig. 71 Element Maxwell.

Interpretarea ecuației Maxwell (291) din punct de vedere fizic este următoarea: se poate lega de modelul în care ea poate fi aplicată în cazul unor experiențe simple.

Una din experiențele simple ce pot fi efectuate în baza modelului Maxwell privește *relaxarea tensiunii* la deformație constantă. În acest tip de experiență se aplică modelului Maxwell, la momentul  $t = 0$ , o deformație constantă  $\gamma_0$ , care este menținută prin fixarea capetelor sistemului. În aceste condiții,  $\dot{\gamma} = 0$ , iar ecuația (291) se reduce la

$$\frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt} + \frac{1}{\eta} \cdot \tau = 0$$

Într-însuși ecuația diferențială precedentă se obține

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{t}{\tau_0}} \quad (292)$$

Această ecuație, cu caracter logic și suport experimental, este cunoscută sub numele de *legea relaxării maxwelliene a tensiunii*, așadar, relaxarea tensiunii evoluează exponențial

pentru un interval de timp foarte scurt în cursul căruia s-a dezvoltat tensiunea completă  $\tau_0$ . Rezultatul aferent momentului  $t = 0$  poate fi considerat o condiție inițială. Integrând ecuația (291) pentru  $\tau = \tau_0$  și introducând condiția inițială, stabilită mai sus, se obține:

(293)

$$\gamma = \frac{1}{G} \cdot \tau_0 + \frac{1}{t_r \cdot G} \cdot \tau_0 \cdot t \quad (294)$$

Ecuația (294) evidențiază suprapunerea celor două tipuri de comportări (elastice și viscoase), pentru unul și același corp, sub acțiunea unei tensiuni constante  $\tau_0$ .

De remarcat, de asemenea, că în astfel de experiențe, factorul timp joacă un rol deosebit de important. Pentru intervale de timp mult mai mari decât timpul de relaxare ( $t \gg t_r$ ), componenta elastică a deformației devine foarte mică și de aceea:

$$\gamma \approx \frac{1}{t_r \cdot G} \cdot \tau_0 \cdot t \quad (294')$$

sau

$$\gamma = \frac{1}{\eta} \cdot \tau_0 \cdot t,$$

ajungându-se totmai la legea lui Newton, care leagă tensiunea și deformația de forfecare, în cazul unui lichid viscos.

Când  $t \ll t_r$ , ecuația (294) se reduce la:

$$\gamma = \frac{1}{G} \cdot \tau_0 \quad (294'')$$

În aceste împrejurări devine evidentă posibilitatea ca lichidele newtoniene (apa, benzenul etc.) de altfel foarte fluide să manifeste atât proprietăți elastice, cât și viscoase. (Un timpul maxim de relaxare al benzenului sau al apei este foarte mic ( $10^{-12}$  s), atunci când se aplică o tensiune constantă, componenta viscoasă depășește cu mult componenta elastică, chiar și pentru intervale de timp infinit zimal. Se poate afirma, în consecință că lichidele obișnuite au un comportare subordonată ecuației (294). În figura 73 este redată grafic variația temporală a deformației unui corp maxwellian, în condițiile unei experiențe efectuate sub tensiune constantă.

Ecuația lui Maxwell (291) stabilită în cazul deformării de forfecare, poate fi extinsă comod și la cazul deformării prin întindere. Pentru experiențele de întindere:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{d\tau}{dt} + \frac{1}{t_r \cdot \epsilon} \cdot \tau, \quad (295)$$

unde  $\gamma$  este deformația de întindere,  $\tau$  — tensiunea de întindere,  $\epsilon$  — modulul lui Young, iar  $t_r$  — timpul de relaxare

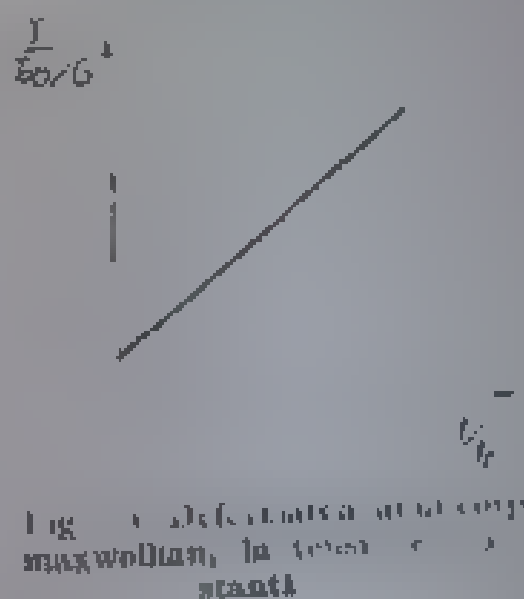


Fig. 73. Deformația unui corp maxwellian, la tensiune constantă

## Capitolul VII

### TEORIA MOLECULARĂ A CURGERII VISCOASE

#### 7.1. Caracterele generale ale stării lichide

Investigarea soluțiilor macromoleculare prin mijloace viscozimetrice se bazează, în mare măsură, pe studiile întreprinse în scopul elucidării structurii și conlucrării particularităților acestora cu mecanismele viscozității lichidelor pure.

Starea lichidă prezintă o serie de caractere proprii care o fac să apară distinct în rândul stărilor de agregare care includ medii solide cristaline și gazele ideale. Dacă pentru starea cristalină există în model simplă - cristalinul ideal - cu o așezare perfect ordonată a atomilor, ionilor sau moleculelor, relativ confortabil în demonstrarea diverselor fenomene, sau dacă în cazul gazului ideal, într-o măsură salvator modelul molecular haotic, care simplifică problemele în cazul stării lichide nu se realizează decât în aproximații grosiere una sau alta din similitudinile menționate, această stare ocupă o poziție intermediară între cunoscutelor cazuri limită semnalate.

Lichidele, spre deosebire de gaze, au moleculele mult mai apropiate una de alta și de aceea, ele pot fi asemănate solidelor cristaline considerându-le o fază condensată în care, în condiții experimentale normale, tensiunile de forfecare dau naștere la curgere. Așa cum s-a știut și s-a arătat în capitolul VI, pentru tensiuni de forfecare mici, curgerea lichidelor se supune legii lui Newton (289).

Pe de altă parte, lichidele au o structură deosebită de aceea a cristalelor, fiind lipsite de ordin intern la distanța mare, caracteristică mediilor cristaline. Astfel, se știe că prin răcire lentă în apropierea temperaturii de solidificare la temperaturi joase, amorfa în fază solidă trece brusc în printr-un grad de ordine al moleculelor, deși nu se poate afirma că un polimer de exemplu, în stare topită este complet lipsit de ordine intern, această ordine există încă pe domenii restrânse, fiind cunoscută ca ordine în apropiere și se caracterizează doar unor legături statistice particulare. Așadar, lichidele se caracterizează printr-o astfel de ordine, la distanță mică și o dezordine globală, la distanță mare. Așa se explică necorelarea diferitelor microdomenii cu ordinea cvasicristalină în masa amorfă predominantă.

Pe măsură ce temperatura unui polimer solid crește deasupra intervalului solid-lichid, ordinea existentă în starea de topitură se restrânge la comenzi din ce în ce mai mici, instalându-se treptat dezordinea moleculară, caracteristică stării gazoase. Dezordinea este totală la aceste temperaturi foarte ridicate. Pentru lichidele comune această dezordine se realizează cu mult înainte de atingerea temperaturii de fierbere. Din acest punct de vedere, lichidele se aseamănă cu gazele puternic comprimate; asemănarea se accentuează în apropierea punctului critic, unde dispare deosebirea dintre vapori și gazul lichidizat.

Determinarea structurii, chiar și în cazul celor mai simple lichide, constituie o problemă deosebit de complexă.

Literatura de specialitate oferă numeroase exemple de moduri de abordare și de interpretare a problemelor generate de interdependența caracteristicilor de structură și de curgere ale lichidelor. Printre acestea, se remarcă ipoteza potrivit căreia lichidul poate fi considerat un amestec de molecule și de goluri; o asemenea ipoteză de lucru a constituit un însemnat pas înainte în procesul spinos al înțelegerii și al explicării judicioase a proprietăților de echilibru ale lichidelor. Concepția lui Eyring [14], în acest sens, a jucat un rol decisiv, ea fiind într-o anumită privință anticipată și dezvoltată de I. A. Frenkel [15] încă din anul 1946, sub numele de *teoria golurilor*.

Fenomenele de difuzie moleculară și de curgere viscoasă pot fi discutate și explicate pe baza unui model simplu imaginat în acest context.

### 7.2.1. Difuzia moleculară în lichide

În limitele teoriei golurilor, se consideră că lichidul este format dintr-o rețea cvasielastică, care prezintă numeroase locuri vacante — *goluri*, în locul celulelor din rețea.

Dacă la un moment dat, molecula de lichid ajunge la o energie cinetică suficient de mare — ca urmare a fluctuațiilor statistice inerente agitației termice, aceasta, adică molecula, începe să vibreze cu elongații atât de mari, încât pătrunde în microdomeniul de existență al celei vecine. În această conjunctură locală, interacțiunea moleculei considerate cu vecinul său devine atât de mare, încât această moleculă migratoare cedează din energia pe care o are și nu mai poate reveni în poziția inițială de echilibru. Locul rămas astfel vacant constituie un *gol*. Deci printr-un asemenea mecanism, se formează, simultan, un gol și un defect de rețea. În lichide, numărul acestor goluri depășește cu mult pe cel din cristalele reale.

Se poate considera că în absența unor forțe externe, moleculele unui lichid se mișcă într-o groază de potențial de înălțime  $U$  (fig. 76). Saltul unei molecule într-o nouă poziție de echilibru este posibil numai dacă energia sa, definită în această conjunctură ca *energie de activare*, este cel puțin egală cu înălțimea barierei de potențial  $U$ ; în golul creat prin acest salt poate sări o altă moleculă.

Dacă se consideră că la un salt al nodului, ca element de rețea sau al golului se parcurge o distanță  $\delta$  de circa  $10^{-8}$  cm, atunci viteza de deplasare se poate exprima simplu:

$$v = \frac{\delta}{t} = \frac{\delta}{t_0} e^{-\frac{U}{RT}}, \quad (301)$$

unde  $k$  este constanta lui Boltzmann,  $T$  — temperatura absolută,  $t$  — timpul în care se efectuează schimbarea pe poziție, iar  $t_0$  — timpul în care s-ar face aceeași schimbare dar în absența barierei de potențial ( $U = 0$ ). Într-o  $t$  și  $t_0$  se admite următoarea relație:

$$t = t_0 e^{-\frac{U}{RT}}. \quad (302)$$

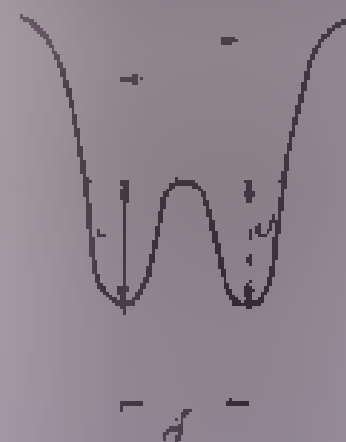


Fig. 76. Dependenta barierei de potențial de poziția moleculei aflate în apropierea unui gol, în absența forțelor externe

se poate scrie:

$$F = \delta^2 \cdot \tau. \quad (307)$$

Ținând seama de relațiile (306) și (307), gradientul vitezei  $dv/dx$  (305) se exprimă:

$$\frac{dv}{dx} = v_1 \cdot \delta \cdot \tau = \varphi \cdot \tau. \quad (308)$$

Se ajunge în acest mod la mărimea:

$$\varphi = v_1 \cdot \delta, \quad (309)$$

care reprezintă *fluiditatea* lichidului.

Tensiunea de forfecare  $\tau$  cuprinsă în (308) are, în consecință, expresia din relația:

$$\tau = \frac{1}{\varphi} \cdot \frac{dv}{dx} = \eta \cdot \frac{dv}{dx}, \quad (310)$$

care redă chiar legea lui Newton.

Mărimea  $\eta$  apărută astfel ca inversă a fluidității  $\varphi$ ,

$$\eta = \frac{1}{\varphi},$$

reprezintă coeficientul de viscozitate sau *viscozitatea* și caracterizează frecarea internă a două straturi nemijlocite din lichid.

Ținând seama de modul abordării acestei analize s-a constatat și constatarea ca viscozitatea  $\eta$  depinde de volumul liber, adică de volumul tuturor golurilor din lichid. Baccuski [16] a propus o formulă empirică, care leagă viscozitatea (considerată ca fiind independentă de presiune), de variația volumului:

$$\eta = \frac{1}{v - v_0} \quad (311)$$

unde  $v$  este volumul specific al lichidului, iar  $v_0$  — volumul specific minim pînă la care poate fi comprimat lichidul la o temperatură apropiată de 0 K, fără tranziție de fază;  $v - v_0$  reprezintă deci volumul golurilor, sau volumul liber al lichidului.

Această formulă își găsește o confirmare experimentală satisfăcătoare în cazul lichidelor neasociate, în condiții de variație a volumului cu temperatura și la presiune constantă.

Dependența pronunțată a viscozității lichidelor de temperatură este datorată energiei de activare a curgerii viscoase, adică energiei necesare pentru a crea noi goluri în structura lichidului. Așadar, viscozitatea variază cu temperatura, după o relație de forma:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (312)$$

rețea, susceptibilă și ea de a fi ocupată de o entitate sau de alta a sistemului de micromolecule de solvent și verigi de lanț macromolecular.

Astfel, pentru o rețea tridimensională cu celule elementare cubice, parametrul coordinativ  $z$  este egal cu 6, pe când pentru alte forme geometrice cu mai multe fețe, acesta poate fi mai mare.

### 7.3.1 Teoria Flory-Huggins. Modelul de rețea bidimensională

Flory și Huggins au imaginat distribuția verigilor de lanț și a micromoleculelor solventului, stabilind anumiți parametri care decurg din lungimea, geometria și conformația lanțului, pe de o parte, iar pe de alta, de forma celulei elementare.

Se admite că micromoleculele și entitățile structurale au dimensiuni comparabile.

#### 7.3.1.1. Entropia de amestec a soluțiilor ideale

Comportarea soluțiilor ideale, într-un larg interval de temperaturi și de compoziții, presupune în mod necesar, îndeplinirea simultană a două condiții care subordonează entropia și căldura de amestec a soluțiilor, ca sisteme termodinamice. Prima din aceste condiții presupune ca entropia de amestec a soluției ideale să se exprime printr-o relație de forma:

$$\Delta S_d = -k (n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2), \quad (313)$$

iar a doua cere ca aceeași soluție să se caracterizeze totodată printr-o căldură de amestec nulă.

În ecuația (313),  $n_1$  și  $n_2$  reprezintă numărul de molecule de solvent, respectiv de solut,  $N_1$  și  $N_2$  sînt fracțiile molare respective, iar  $k$  este constanta lui Boltzmann.

Pentru a stabili expresia entropiei de amestec a unei soluții ideale, ecuația (313), se consideră un sistem binar constituit din două specii moleculare, cu dimensiuni și configurații sterice comparabile. Într-un amestec de acest gen, o moleculă de specie dată poate fi înlocuită cu alta aparținînd celeilalte specii fără ca situația moleculelor vecine din soluție să fie astfel afectată.

Se considera că în lichide pure, sau în soluțiile binare obișnuite, așezarea moleculelor este suficient de regulată pentru a justifica alegerea unei rețele convenabile în modelarea presupusă de teoria dezvoltată în cazul sistemului binar dat [20] (fig. 79). În acest caz, cele două specii de molecule au geometrii care le fac comparabile pînă la identificare.

Entitățile structurale ale unui sistem simplu pot fi aranjate în celule — sau într-un nod unitar, data fiind identitatea lor, numărul aranjamentelor posibile al entităților structurale proprii componentelor sistemului binar este însă foarte mare. Caracterizarea distribuției entităților celor două componente fiind posibilă prin introducerea unui număr ca măsură statistică, cum este entropia de amestec a solventului cu solutul. Acesta număr poate fi introdus pornind de la relația fundamentală a mecanicii statistice.

$$\Delta S_d = k \cdot \ln \Omega; \quad (314)$$

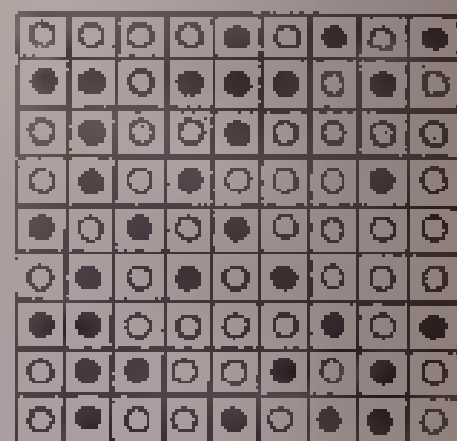


Fig. 79. Modelul de rețea adecvat teoriei soluțiilor binare micromoleculare.



de însăși natura configurației macromoleculare, fiind condiționată totodată și de mărimea sferei de coordinație a rețelei, reprezentată prin numărul coordinației  $z$ .

Entropia de amestec a unei soluții polimerice include, pe lângă entropia unei soluții obișnuite, și o *entropie de configurație*, care se datorește mișcării microbrowniene, efectuată de verigile sau segmentele de lanț în interiorul macromoleculelor. Această entropie suplimentară este determinată de schimbarea pozițiilor reciproce ale verigilor față de micromoleculele din sfera lor de coordinație dar nu afectează poziția centrului de masă al macromoleculei.

Pentru a deduce formula entropiei de amestec, pornind de la considerații statistico-probabilistice, este necesar să se gasească mai întâi numărul modurilor posibile de dispunere spațială a segmentelor de lanț macromolecular și a micromoleculelor de solvent în celulele pseudorețele. Se consideră că în fiecare din cele  $n$  celule poate intra fie o entitate structurală, fie o micromoleculă.

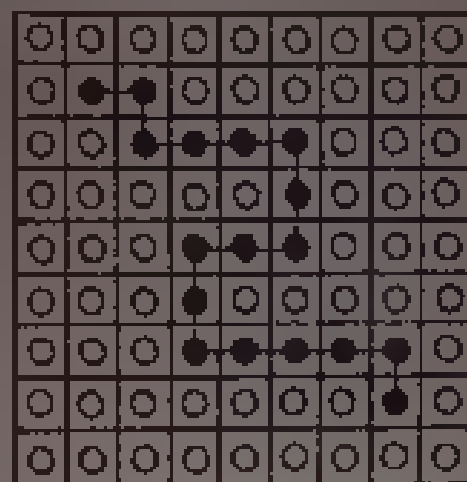


Fig. 80. Dispunerea condiționată a segmentelor de lanț într-o rețea bidimensională.

Notînd cu  $n_1$  numărul micromoleculelor de solvent, iar cu  $n_2$  numărul moleculelor polimerice al atâtea fiecare cît este  $z$  entități structurale, se deduce că pentru tot colectivul statistic de entități structurale este necesară o rețea de cel puțin  $n = n_1 + z \cdot n_2$  celule elementare. Pentru a exprima probabilitatea statistică globală adecvată modurilor de aranjare a macromoleculelor în sistemul reticular considerat, se presupune că la un moment dat se află introduse în celulele acestuia un număr  $i$  din cele  $n_2$  molecule polimerice. Introducerea macrolanțului  $i + 1$  în rețea presupune un număr de moduri posibile de aranjare, care este funcție de numărul celulelor rămase încă neocupate. În această situație, introducerea primei verigi ( $i + 1$ ) a lanțului macromolecular  $i + 1$  se poate face în oricare din cele  $n - iz$  celule disponibile. Pentru veriga următoare din lanț, adică veriga  $ix + 2$ , condițiile de introducere conțin o restricție suplimentară, deoarece aceasta nu mai poate ocupa decît o celulă imediat vecină aceleia în care a fost introdusă veriga precedentă, dată fiind coerența lanțului.

În același timp este necesar să se țină seama și de mărimea părții din rețea ocupată de verigile celor  $i$  macromolecule care au fost deja introduse. Notînd cu  $w_i$  probabilitatea ca o celulă (de exemplu, cea atribuită primei verigi a lanțului  $i + 1$ ) să fie ocupată, numărul diferitelor poziții disponibile în rețea pentru veriga  $ix + 2$  din lanțul polimer  $i + 1$  va fi dat de  $z(1 - w_i)$ , pentru veriga a treia și cele următoare acest număr va fi  $(z - 1)(1 - w_i)$ , dacă lanțul este rigid). În acest caz, putem explicita condiția restrictivă impusă de existența sferei de coordinație și de reducerea cu o unitate a numărului de coordinație după introducerea primei verigi a lanțului polimer  $i + 1$ . Ținînd seama de condițiile enumerate introducerea lanțului  $i + 1$  în rețea este legată de un număr de moduri posibile exprimabil prin relația:

$$N_{i+1} = \frac{z-1}{2} (n - iz) (z-1)^{i-1} (1-w_i)^{i-1}. \quad (316)$$

Numărul total al modurilor de dispunere a celor  $n_2$  molecule polimerice în pseudorețeaua considerată este potrivit raționamentului și premiselor sim-

La această expresie a entropiei de configurație s-a ajuns după aproximația determinată de aplicarea formulei lui Stirling și prin alte câteva simplificații admise tacit.

Mărimea evidențiată de Flory, în limitele teoriei soluțiilor de polimer, este însă *entropia de amestec*:

$$\Delta S_a = S_c - S_{dez} \quad (323)$$

care este, după cum se observă, mai mică decât entropia soluției cu cantitatea  $S_{dez}$ , adică *entropia de dezorientare* a moleculelor de polimer. Entropia de amestec  $\Delta S_a$  se identifică cu entropia de configurație  $S_c$  a soluției macromoleculare, atunci când se consideră că moleculele solventului sînt dispuse ordonat în celele pseudorețele, iar polimerul încorporat are o structură ordonată cuasi-cristalină, caracterul ordonat al dispunerii reciproce a elementelor structurale monomere sau polimere ale soluției justifică neglijarea entropiei de dezorientare  $S_{dez}$ .

În cazul soluțiilor de polimeri amorf, intervine însă entropia  $S_{dez}$  datorită dezordinii legate de înclecare a lanțurilor macromoleculare. În această cauză, entropia de amestec a unei astfel de soluții se exprimă prin relația (323). Entropia de configurație a moleculelor de polimer amorf (dezorientate  $S_{dez}$ , numită și *entropie amorfică* a polimerului, se obține considerînd în (322) că numărul moleculelor de solvent este  $n_2 = 0$ :

$$S_{dez} = (S)_{n_2=0} \cong k \cdot n_1 \ln z \frac{1}{c} \quad (324)$$

Entropia de amestec a polimerului amorf cu solventul poate fi și ea exprimată cu ajutorul unei relații de formă:

$$\Delta S_a^* = S_c - S_{dez} = -k \left( n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + x n_2} + n_2 \ln \frac{x n_2}{n_1 + x n_2} \right) \quad (325)$$

În relația (325)  $n_1$  și  $n_2$  sînt de fapt numerele de molecule ale solventului și, respectiv, polimerului amorf dizolvat:

$$n_1 = \frac{n_1 v_1^0}{(n_1 + n_2) v_2^0} \text{ și } n_2 = \frac{x n_2 v_2^0}{(n_1 + n_2) v_2^0},$$

care sînt egale cu fracțiile molare, deoarece din ipoteză,  $v_1^0 = v_2^0$ . În care  $v_1^0$  este volumul unei entități structurale.

Accasta permite exprimarea entropiei de amestec  $\Delta S_a^*$  în funcție de ele, după cum urmează:

$$\Delta S_a^* = -k(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2). \quad (326)$$

Asteriscul indică faptul că în discuția purtată nu se iau în considerație aranjările segmentelor în interiorul unei macromoleculi.

Formula (326) este pe cît de simplă, pe atît de cuprinzătoare, prezentînd un avantaj esențial față de formulele anterioare, și, prin aceea că entropia de amestec  $\Delta S_a$ , în circumstanțele indicate, nu depinde de parametrul coordonativ  $z$ , specific modelului la rețea construit.

relația (330) se mai poate exprima și sub forma:

$$P_{12} = z \cdot n_1 \cdot v_2 \quad (332)$$

Exprimând în acest mod numărul perechilor eterogene  $P_{12}$  din formula (329) în funcție de parametrul coordinativ  $z$ , se obține următoarea expresie pentru energia de contact:

$$\Delta U = z \cdot \Delta E(1,2) \cdot n_1 \cdot v_2 \quad (333)$$

care prezintă cunoscuta formulă a lui Van Laar, aplicabilă în cazul oricărui sistem de două componente. Formula (333) nu stabilește nici o legătură directă între energia de contact  $\Delta U$  și gradul de polimerizare al polimerului dat, ceea ce face ca ea să fie valabilă atât pentru moleculele solventului, cât și pentru macromoleculele solutului.

Presupunând că molecula de solvent este constituită din  $x_1$  segmente, ecuația (333) devine:

$$\Delta U = z \cdot \Delta E(1,2) \cdot x_1 \cdot n_1 \cdot v_2 \quad (333')$$

Introducând în (333') parametrul adimensional:

$$\varepsilon = \frac{z \cdot \Delta E(1,2) \cdot x_1}{kT} \quad (334)$$

devine posibilă caracterizarea, la temperatura  $T$ , a energiei de interacțiune ce revine unei molecule de solvent și astfel se poate scrie:

$$\Delta U' = k \cdot T \cdot \varepsilon \cdot n_1 \cdot v_2 \quad (335)$$

Cantitatea  $kT$  corespunde variației energiei moleculei de solvent ca urmare a introducerii ei în polimerul pur  $v_2$ , introducerea moleculei de solvent printre molecule identice comportă aceleași interacțiuni și deci altă energie de contact locală.

Cunoscând expresiile entropiei de amestec  $\Delta S_m$  și a energiei de contact  $\Delta U'$ , devine posibilă exprimarea energiei libere a soluției, în cât

$$\Delta F_m = \Delta U - T \cdot \Delta S_m = \Delta U - T \cdot \Delta S_m^* = RT (n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + \varepsilon \cdot n_1 v_2) \quad (336)$$

(aici  $n_1$  și  $n_2$  sînt numere de mol.)

Formula (336) exprimă variația energiei libere totale la formarea soluției din polimerul pur, complet dezorientat și din solventul pur.

#### 1.3.1.4 Cantități parțiale molare

O altă mărime termodinamică importantă în analizele întreprinse în cadrul teoriei statistice a soluțiilor de polimeri o constituie potențialul chimic

Potențialul termodinamic chimic al solventului este dat de diferența dintre potențialul chimic al solventului în soluție  $\mu_1$  și omologul solventului pur  $\mu_1^0$ ; el se obține diferentînd energia liberă de amestec  $\Delta F_m$ , exprimată sub forma (336), în raport cu numărul de mol de solvent  $n_1$ :

$$\Delta \mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = RT \left[ \ln(1 - v_2) + \left( 1 - \frac{1}{x} \right) v_2 + \varepsilon \cdot v_2^2 \right] \quad (337)$$

scopului urmărit:

$$\Pi = \frac{\mu_1 - \mu_1^0}{V_1} = \frac{RT}{V_1} \left[ \ln(1 - v_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) v_2 + \epsilon v_2^2 \right]; \quad (342)$$

$V_1$  reprezintă aici volumul molar al solventului.

Dezvoltînd în serie termenul  $\ln(1 - v_2)$  și considerînd fracția volumică  $v_2$  ca fiind mică, mai ales în cazul soluțiilor de polimeri foarte diluate, ecuația de stare (342) poate fi pusă sub forma:

$$\Pi = \frac{RT}{V_1} \left[ \frac{v_2}{x} + \left( \frac{1}{2} - \epsilon \right) v_2^2 + \frac{v_2^3}{3} + \dots \right]. \quad (343)$$

Deoarece presiunea osmotică a unei soluții de acest fel depinde, îndeosebi, de concentrația  $c$  a polimerului, este necesar să se releve natura dependenței  $\Pi = f(c)$ , în condițiile ecuației (343). În acest scop, se exprimă *volumul parțial specific* al polimerului

$$\bar{v} = \frac{v_2}{c},$$

observîndu-se că între  $\bar{v}$  și  $M$  există relațiile [25]:

$$\frac{v_2}{V_1} = \frac{cV}{V_1} = \frac{c}{M}.$$

În virtutea unor asemenea relații se stabilește următoarea ecuație de stare, sub formă virială, pentru soluția macromoleculară dată

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M} + RT \frac{v^2}{V_1} \left( \frac{1}{2} - \epsilon \right) + RT \frac{v^3}{3V_1} + \dots \quad (344)$$

Prinul termen din dreapta membrului drept al ecuației (344) constituie termenul ideal al legii lui Van't Hoff, fiind limita către care tinde  $\Pi/c$  în condițiile unei diluții infinite [20]. Termenii următori ilustrează abaterile de la idealitate, în cadrul teoriei discutate, scoțînd în evidență limitările acestei teorii pentru soluții diluate.

În ecuația (344), cu coeficienți de virial, apare cu o semnificație fizică particulară primul coeficient  $A_1 = 1/M$ , cel de-al doilea coeficient de virial

$$A_2 = \frac{v^2}{V_1} \left( \frac{1}{2} - \epsilon \right) = \frac{v^2}{2V_1} (1 - 2\epsilon), \quad (345)$$

prin care sînt luate în considerație forțele de interacțiune legate de căldura de dizolvare, inclusă în *energia de interacțiune*

$$\epsilon = \frac{\Delta E_{(1,2)}}{kT} = - \frac{Q_{\epsilon}(1,2)}{kT},$$

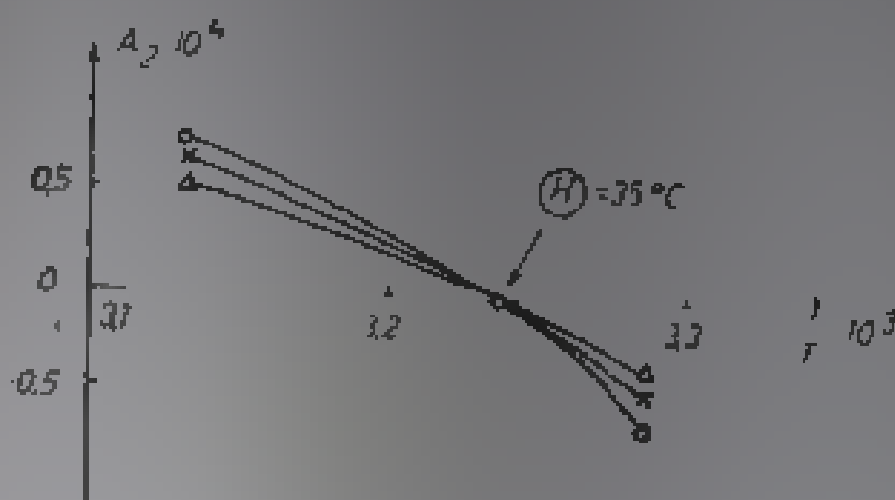
→ În solvenți răi, macromoleculele au o comportare care se caracterizează de printr-o căldură de dizolvare  $Q(1,2) < 0$  (când  $\Delta U(1,2) > 0$ ) fie prin  $Q(1,2) > 0$  dacă  $b < 0$ . Se observă, urmărind egalitatea expreselor echivalente

$$1 - \frac{2a}{k(1+2b)l} = 1 - \frac{\Theta}{T} \quad (350)$$

că în cazul soluțiilor de polimeri cu solvenți răi, al doilea coeficient de virial este susceptibil de micșorare pînă la anulare

Astfel, dacă o asemenea soluție este adusă la o temperatură  $T = \Theta$ , se constată că soluția are în punctul  $\Theta$  o comportare ideală, caracterizată de atin-

Fig. 81. Dependența de temperatură a celui de-al doilea coeficient de virial, pentru diferite fracții de polistiren dizolvate în ciclohexan.



gerea unui echilibru de compensare între repulsile cinetice ale macromoleculelor și de creșterea energiei libere ca efect al solvării. Dacă  $T < \Theta$ , devin predominante forțele intermacromoleculare atractive și  $A_2 < 0$ .

Teoria lui Flory conduce, printre altele, la concluzia potrivit căreia coeficientul  $A_2$  în punctul  $\Theta$  nu depinde de masa moleculară  $M$  a polimerului. O asemenea concluzie este confirmată experimental în cazul unor soluții în ciclohexan ale câtorva fracții de polistiren (fig. 81). Se observă că pentru toate fracțiile de polistiren investigate există un punct de intersecție comun al curbelor care reprezintă corespunzătoare temperatură a celui de-al doilea coeficient de virial; acest punct coincide cu temperatura Flory sau temperatura  $\Theta$ . Valoarea  $\Theta$  pentru sistemul clasic polistiren-ciclohexan este,

$$\Theta = 308,5 \pm 0,5 \text{ K} [26]$$

În mod obișnuit, temperatura  $\Theta$  se determină prin măsurători de difuziune a luminii, folosind dependența de temperatură a celui de-al doilea coeficient de virial și avînd în vedere faptul că în solvent pur, temperatura  $\Theta$  este concordanța cu  $A_2 = 0$ .

În apropierea temperaturii unități, coincidența de virial  $A_2$  a fracțiilor polimerice examinate (fig. 81) depînd în mică măsură de masa moleculară. Curbele  $A_2 = A_2(T)$  devin tot mai divergente prin îndepărtarea, într-un sens sau în altul, de punctul  $\Theta$  și astfel experiența nu mai confirmă din acest punct de vedere, concluziile teoretice. Coincidența între teorie și experiență este satisfăcătoare doar atunci cînd se folosesc solvenți răi, iar temperatura soluțiilor de polimeri nu este mult depărtată de punctul  $\Theta$ .

În studiul statistic al particularităților fizico-structurale ale lanțului macromolecular izolat se acordă o mică importanță rolului pe care îl joacă, în comportarea de ansamblu a moleculei polimerice, grosimea și volumul acestora, precum și forțele de interacțiune la nivelul entităților structurale constitutive.  $\Theta$  tra-

## Capitolul VIII

### VISCOZIMETRIA SOLUȚILOR MACROMOLECULARE

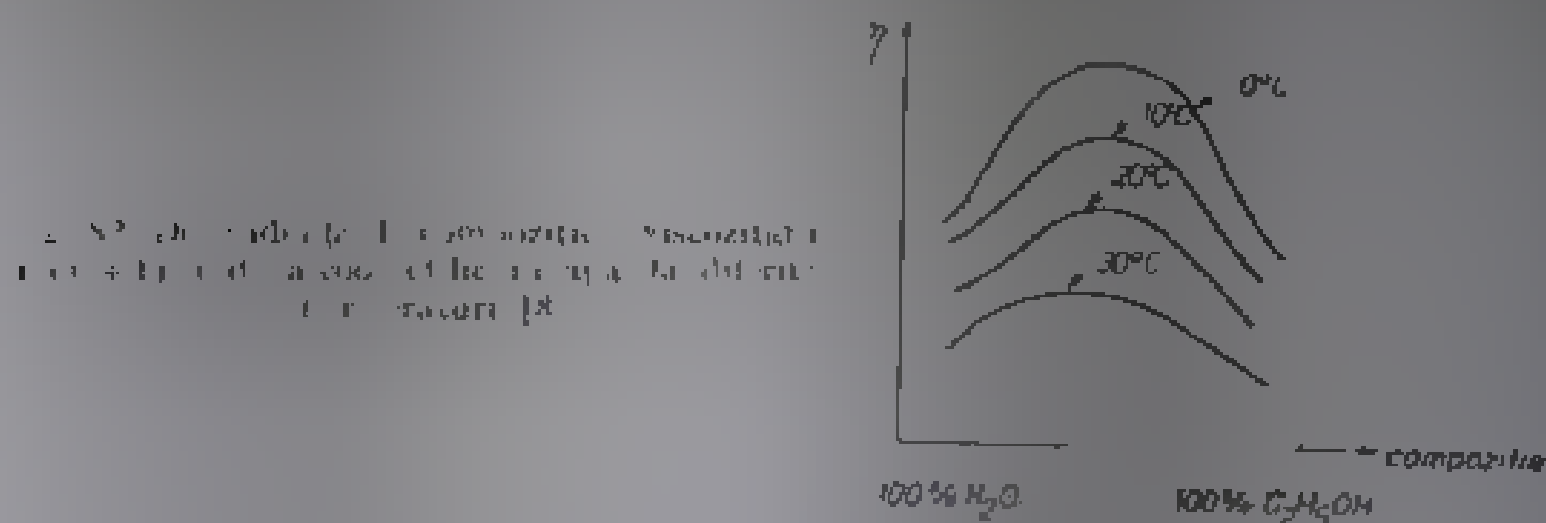
#### 8.1. Polimeri în soluție

Amestecurile de lichide, sau solide dizolvate în lichide, dau în mod obișnuit sisteme capabile de evidentă manifestare a fenomenului de curgere.

Sistemele binare apte de curgere pot fi caracterizate simplu de o viscozitate  $\eta$  estimabilă în funcție de viscozitățile  $\eta_1$  și  $\eta_2$  ale componentelor sale și de fracțiile  $N_1$  și  $N_2$  corespunzătoare:

$$\eta = \eta_1 N_1 + \eta_2 N_2$$

Experiențele efectuate în scopul verificării relației precedente demonstrează că aceasta devine improprie pentru sistemele cvasideale. Dependența de compoziție a viscozității unei soluții cu componente lichide micromoleculare este mai degrabă o curbă decât o linie dreaptă. Pentru anumite proporții ale componentelor într-un sistem viscozitatea acestuia poate fi mai mare decât aceea a componentului mai viscos, sau mai mică decât aceea a componentului mai puțin viscos. De exemplu, în cazul soluțiilor de alcool etilic în apă, viscozitatea variază în funcție de compoziție după o curbă care prezintă un maxim cu atât mai înalt cu cât temperatura este mai joasă (fig. 82) [8].



La dizolvarea unui polimer într-un solvent, se obține un sistem binar cu coeficienți de viscozitate ai componentelor diferiți sensibil. De exemplu, viscozitatea compusului macromolecular dintr-un sistem poate fi de ordinul  $10^{11}$  -  $10^{14}$  P, pe când viscozitatea componentei micromoleculare este de aproximativ  $10^{-4}$  P. Această discrepanță, care decurge din diferența dimensiunilor entităților structurale fundamentale ale celor două componente, devine determinantă pentru proprietățile mecanice specifice soluțiilor cu o componentă polimerică relevabile, mai ales, prin caracterul viscozității. Viscozitatea soluțiilor de polimeri este foarte mare în comparație cu aceea a substanțelor micromoleculare în soluție; ea depinde puternic de temperatură, de masa moleculară a



soluțiilor de polimeri este așa numita *viscozitate relativă* ( $\eta_r$ ), care exprimă măsura variației viscozității soluției în raport cu aceea a solventului. Așadar, viscozitatea relativă se definește ca fiind raportul dintre viscozitatea soluției  $\eta_r$  și viscozitatea solventului pur  $\eta_0$ :

$$\eta_r = \frac{\eta_r}{\eta_0} \quad (352)$$

Dată fiind dependența evidentă a viscozității de temperatură, atât  $\eta_r$  cât și  $\eta_0$  sînt considerate la aceeași temperatură.

La dizolvarea unor substanțe solide cristaline, sau amorfе (sticle), cu viscozitate mare, viscozitatea soluției crește: în acest caz,  $\eta_r > 1$ . Această constatare este valabilă mai ales pentru sistemele care nu au caracter de electrolit. Știm, de exemplu, că electroliti tari, la temperaturi joase, micșorează viscozitatea apei. Această scădere a viscozității se explică prin faptul că în câmpul de forțe al ionilor, structura cu punți de hidrogen a apei este perturbată din cauza hidratării, rezultă astfel o creștere a mobilității moleculelor, și deci o scădere a viscozității.

În scopul stabilirii relațiilor dintre mărimea, sau forma, macromoleculelor în soluție și viscozitatea soluției respective, H. S t a u d i n g e r și W. H e n e r au folosit viscozitatea specifică ( $\eta_{sp}$ ), menită să illustreze creșterea relativă a viscozității soluției, afectată de coexistența solventului cu polimerul dizolvat. *Viscozitatea specifică* se definește ca fiind raportul dintre creșterea viscozității, datorită prezenței polimerului în soluție ( $\eta_r - \eta_0$ ) și viscozitatea solventului pur  $\eta_0$ :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_r - \eta_0}{\eta_0} \quad \eta_{sp} > 1 \quad (353)$$

Soluțiile de polimeri sînt caracterizate, în general, de o viscozitate specifică a cărei variație cu concentrația este neliniară. *Viscozitatea redusă*, definită ca raportul dintre viscozitatea specifică și concentrație,

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (354)$$

este însă aproape liniear în aceeași condiție.

O altă mărime de aceeași natură folosită adesea, este *viscozitatea intrinsecă* ( $\eta_{in}$ ), denumită uneori și viscozitate internă. Pornind de la relația stabilită, încă din anul 1932, de E. K r a e m e r și F. v a n N a t t a [30], viscozitatea intrinsecă, sau caracteristica, se poate exprima în diferite moduri

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{c} \ln \frac{\eta_r}{\eta_0} \quad (355)$$

sau

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{c} \left( \frac{\eta_r}{\eta_0} - 1 \right) \quad (356)$$

În expresiile (355) și (356),  $c$  este concentrația exprimată în grame la 100 ml soluție

Denumirea obișnuită	Denumirea propusă de I.U.P.A.C.	Simbolul și ecuația de definiție
Viscozitatea relativă	Raport de viscozitate	$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_0} \cong \frac{t_s}{t_0}$
Viscozitate specifică		$\eta_{sp} = \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1 \cong \frac{t_s - t_0}{t_0}$
Viscozitate redusă	Număr de viscozitate	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$
Viscozitate inerentă	Număr logaritmic de viscozitate	$\eta_{inh} = \frac{1}{c} \ln \eta_r$
Viscozitate intrinsecă	Număr limită de viscozitate	$\eta_{in} = \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red}$

### 8.2.2. Tehnici experimentale. Viscosimetre

În viscosimetria soluțiilor polimerice sînt folosite aparate care reprezintă variantele standardizate a două tipuri principale: viscosimetrul cu capilar și viscosimetrul Couette.

#### 8.2.2.1. Viscosimetrul cu capilar

Viscosimetrele de acest tip sînt de construcție simplă, de gabarit redus și ușor de manipulat. Măsurarea viscozității unei soluții diluate cu ajutorul unui viscosimetrului cu capilar constituie adesea un procedeu de rutină, care permite obținerea unor date experimentale interesante într-un timp relativ scurt.

Procedeuul privește în esență curgerea unui lichid printr-un capilar, care este descrisă de ecuația lui Poiseuille și al cărei enunț și aplicare implică următoarele condiții:

- capilarul trebuie să fie suficient de lung, astfel încît efectele terminale să poată fi neglijate;
- viteza de curgere să nu fie afectată de componentele tangențiale sau radiale;
- curgerea trebuie să fie staționară;
- condițiile izoterme să predomină;
- viteza lângă peretele capilarului să poată fi considerată nulă,
- să nu se exercite influențe externe,
- fluidul să fie incompresibil,
- curgerea să aibă caracter newtonian.

Forța pe unitatea de suprafață, care acționează asupra unui fluid aflat într-un capilar cilindric, este egală cu produsul dintre diferența de presiune de la capetele capilarului ( $\Delta P$ ) și aria secțiunii transversale a capilarului de

Cu această aproximație viscozitatea relativă poate fi obținută măsurându-se timpul de curgere al soluției ( $t_s$ ) și al solventului ( $t_0$ ).

Viscozimetrul cel mai frecvent utilizat în fizico-chimia soluțiilor macromoleculare este cel de tip Ubbelohde, redat în figura 86. Acest tip constituie așa-numitul viscozimetru cu nivel suspendat. Cu ajutorul unui asemenea dispozitiv se determină viscozitatea cinematică\* a lichidelor, măsurându-se timpul de

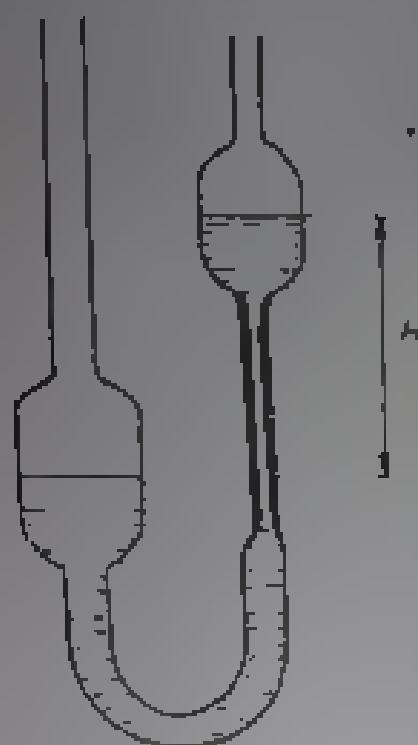


Fig. 85. Curgerea unui lichid printr-un capilar, sub acțiunea propriei greutate.

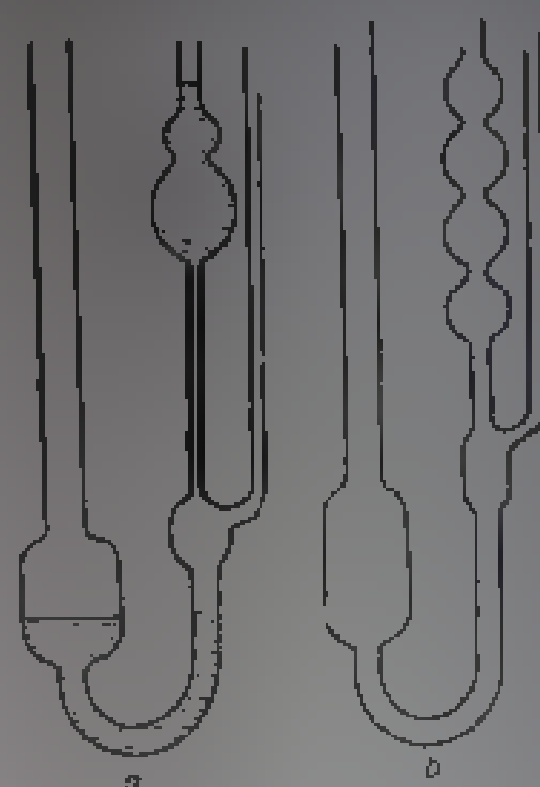


Fig. 86. Viscozimele Ubbelohde cu nivel suspendat.  
a — cu diluție în vas; b — cu curenți de curgere variabilă.

curgere. Prin construcția sa, acest viscozimetru permite formarea unei coloane de lichid asupra căreia se exercită presiuni egale, dar în sensuri opuse, corespunzătoare celor două extremități ale coloanei respective. Se numește *nivel suspendat* — nivelul lichidului în lichidul, format prin ruperea coloanei datorită presiunii atmosferice transmise prin tubul de legătură cu atmosfera amărui cu capilar. Rezervorul de soluție inclus în prima ramură servește la efectuarea diluțiilor direct în viscozimetru.

Viscozimetru Ubbelohde cu mai multe ramuri (Fig. 86 b) constituie un dispozitiv în care prin variațiile hidrostatice diferite ale curenților de curgere să fie variabilă.

În regula, construcția viscozimetrelor se subordonează unor considerații practice care implică primordialele domeniul gradientilor de viteză ai lichidelor studiate. În cazul lichidelor mici de viteză, se recomandă ca lungimea capilarului să fie cât mai mare pentru a se evita erorile legate de efectele variației presiunii. Un astfel de viscozimetru, folosit de exemplu, în cazul soluțiilor apoase de polielestrol este cel realizat de F. J. G. N. 34. Schema de principiu a acestui viscozimetru este prezentată în figura 87. Acest viscozimetru se folosește pentru gradienti de viteză mai mici de  $10 \text{ s}^{-1}$ .

\* Se numește viscozitatea cinematică raportul între viscozitatea dinamică ( $\eta$ ) și densitatea lichidului ( $\rho$ ):  $\nu = \eta / \rho$ . Unitatea de măsură pentru viscozitatea cinematică este Stokes (St) — ea este egală cu viscozitatea cinematică a unui lichid cu densitatea  $1 \text{ g/cm}^3$  și cu viscozitatea absolută  $10^{-4}$ .

### 8.2.2.2. Viscosimetrul Couette

Viscosimetrul Couette constă din doi cilindri concentrici, între care se introduce soluția de cercetat. Unul dintre cilindri se rotește coaxial cu al doilea, care este imobil. Aparatul poate fi adaptat astfel încât să acopere un larg domeniu de viteze de forfecare, fiind folosit mai ales pentru măsurarea viscozității la viteze de deformare foarte mici. Alegerea domeniului de lucru al instrumentului depinde atât de precizia presupusă de determinare, cât și de viteza necesară la înregistrarea datelor; natura polimerilor din sistemele examinate devine astfel prioritară.

Considerând sistemul din doi cilindri coaxiali, dintre care unul interior fix, de rază  $R_1$  și altul exterior mobil, de rază  $R_2$ , se admite că în spațiul dintre cei doi cilindri se afla un lichid de viscozitate  $\eta$ , ce poate fi antrenat de mișcarea cilindrului exterior căruia i se aplică un moment de rotație  $M$  (fig. 89).

Dacă se urmărește evoluția unui strat cilindric situat la distanța  $r$  de axul sistemului și dacă grosimea acestui strat este  $dr$ , iar lungimea lui egală cu unitatea, în cazul curgerii staționare, apare un moment  $M$  ca urmare a acțiunii forței tangente la strat și perpendiculară pe axa cilindrului. Forța de antrenare care acționează tangent la suprafața cilindrică de parametri  $r$  și  $L$  este  $M/L \cdot r$ ; forța pe unitatea de arie devine  $M/L \cdot 2\pi r^2$  și în cazul acesta, la distanța  $r$  față de centru, lichidul este supus unei tensiuni de forfecare dată de relația:

$$\tau = \frac{M}{L \cdot 2\pi r^2}$$

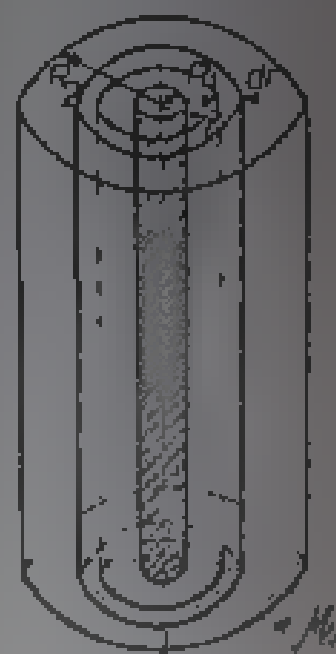


Fig. 89. Curgerea în viscosimetrul Couette.

O asemenea forță tangente la axul fiecarei straturi cilindrice în raport cu similarul în contact. În condițiile de curgere, gradientul vitezei unghiulare se exprimă prin relația:

$$\frac{d\omega}{dr} = \frac{1}{r \cdot \eta} \cdot \tau = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{M}{L \cdot 2\pi r^2} \quad (365)$$

Valoarea momentului de rotație pe strat  $r$  se calculează știind că

$$\omega = \int_{R_1}^r \frac{d\omega}{dr} \cdot dr = \int_{R_1}^r \frac{M}{\eta \cdot L \cdot 2\pi r^2} \cdot dr = \frac{M}{2\pi \eta L} \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{r} \right) \quad (366)$$

În cazul limită al straturilor, exterior se scrie:

$$\omega \cdot R_2 = \frac{M}{4\pi \eta L} \cdot \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (367)$$

H. Staudinger au făcut ca fenomenele legate de viscozitatea soluțiilor să capete un rol foarte important în studiul colorizilor, al polimerilor naturali și sintetici.

În soluțiile de polimeri își găsește concludente reflectări particularitățile fizico-structurale ale macromoleculelor, relevate prin mijloace viscozimetrice. Astfel, în cazul polimerilor cu macromolecule filiforme, viscozitatea soluțiilor este relativ ridicată, depinzând liniar de masa moleculară a polimerului din soluție. În cazul polimerilor slab ramificați, macromoleculele au conformații de ghem și viscozitatea soluțiilor respective este mult mai mică, fără a se înregistra totuși o variație liniară cu masa moleculară. În general, metoda viscozimetriei se dovedește eficientă și relativ riguroasă pentru soluțiile de polimeri cu macromolecule prezentând o pronunțată asimetrie dimensională.

Concentrația, natura solventului, temperatura, viteza de curgere sînt factori care se manifestă pregnant în studiul viscozimetriei al soluțiilor de polimeri. În metoda viscozimetriei intervine cu o pondere însemnată concentrația soluției de polimer, datorită interacțiunilor manifestate la nivelul macromoleculelor. Se obișnuiește, de obicei, ca soluții foarte diluate să se extrapoleze rezultatele pentru concentrația nulă. În soluție, molecula polimerică cu catenă lungă ia o formă contorsionată, intermediară conformației de ghem statistic și celei de lanț semirigid.

Mișcarea microbrowniană resumptă la nivelul verigilor elementare devine limitantă pentru o conformație macromoleculară sau alta din numeroasele moduri care le poate avea un lanț de molecule afectat și de coexistența cu micromoleculele solventului.

### 4.3.1. Corelația masei moleculare a polimerului cu viscozitatea soluției

În domeniul newtonian al soluțiilor macromoleculare se dovedește experimental validitatea următoarelor relații propuse de către H. Staudinger pentru viscozitatea specifică:

$$\eta_{sp} = K_{\eta} \cdot c \cdot M \quad (371)$$

unde  $K_{\eta}$  este o constantă care depinde de natura solventului,  $c$  — concentrația în soluție, exprimată în g/l și  $M$  — masa moleculară a polimerului. Relația (371) este confirmată în cazul moleculelor lungi, filiforme, când proporționalitatea dintre  $\eta_{sp}$  și  $M$  este cu atât mai bună, cu cât gradul de asimetrie al macromoleculelor este mai pronunțat.

Pentru majoritatea polimerilor însă, în domeniul larg al maselor moleculare, dependența între viscozitatea soluțiilor și masa moleculară nu este strict liniară, ceea ce a condus la reformularea relației lui H. Staudinger. Numeroase cercetări arată că această dependență poate fi exprimată prin relația *March-Kuhn-Houwink* [37], mai generală.

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (372)$$

unde  $K$  este o constantă dependentă de structura moleculară a substanței și de natura solventului pe cînd valorile constantei  $a$  sînt determinate de conformația macromoleculelor din soluție. În general,  $0 \leq a \leq 2$ , remarcîndu-se astfel cazurile limită, corespunzătoare conformației rigide de laghetă, respectiv celei de ghem statistic relativ compact împachetat, practic impene-trabil pentru macromoleculele solventului. În cazul macrolanțurilor cu confor-

aceste metode de investigație trebuie să conducă aproximativ la aceeași valoare pentru  $\langle M \rangle$ , marimile  $K$  și  $a$  au ca sursă Marck-Kuhn-Houwink (372) fiind constante pentru fracțiunile din diferitele probe ale aceluiași polimer care au o structură clasică absolut identică.

În tabelul 10 (8, 41, 42), sînt date valorile constante lor  $K$  și  $a$  din ecuația Marck-Kuhn-Houwink, pentru diferite sisteme. Se poate observa, analizând valorile respective, că în unele cazuri, rezultatele obținute ilustrează concludent sensul celor arătate mai înainte.

Jukov și colaboratorii săi, studiind viscozitatea și presiunea osmotică a soluțiilor unor fracțiuni de polibutadienă în benzen au găsit valori  $K = 2,7 \cdot 10^{-4}$ ,  $a = 0,752$ ; aceleași valori au fost stabilite pentru trei probe ale fracțiunilor polimerizate la 20°, 40° și 60°C, avînd, respectiv, mase moleculare  $729 \cdot 10^3$ ,  $162 \cdot 10^3$ ,  $525 \cdot 10^3$ ,  $75 \cdot 10^3$  și  $299 \cdot 10^3 = 41 \cdot 10^4$ .

Tabelul 10

Polimerul	Masa moleculară	Solventul	Temperatura, °C	$K$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot 10^4$	$a$
Polistiren	$7,7 \times 10^5$	Decalină	30	61	0,5
Polistiren	$3,4 \times 10^5$	Cloroform	25	7,16	0,6
Polistiren	$6,06 \times 10^5$	Benzen	25	9,52	0,44
Polistiren	$5,4 \times 10^5$	Ciclohexan	35	70	0,50
Polistiren	$3,0 \times 10^5$	Toluen	20	4,16	0,585
Poliacetat de vinil	$5,0 \times 10^5$	Butanonă	25	13,4	0,4
Polinetilmetaacrilat	$4 \times 10^4 - 8 \times 10^5$	Acetonă	20	5,5	0,21
	"	Benzen	20	5,5	0,7
	"	Cloroform	20	5,5	0,4
Poliacetalmetaacrilat	$4 \times 10^5 - 3,4 \times 10^4$	Acetonă	25	9,5	0,62
	"	Metil-etil-cetonă	25	5,5	0,4
	"	Toluen	25	5,5	0,4
	"	Cloroform	25	3,4	0,85
	"	Dicloroetan	25	1	0,68
	"	Ciclohexan	30	28,8	0,7
Polizobutilenă	$5 \times 10^5 - 3,2 \times 10^5$	"	25	40	0,6
	$1,4 \times 10^5 - 3,4 \times 10^5$	"	20	36,3	0,64
	$5 \times 10^5 - 3,2 \times 10^5$	Pizobutilenă	5	8	0,56
	$1,4 \times 10^5 - 3,4 \times 10^5$	Toluen	20	3 600	0,6
Poliisoprenă	$2,3 \times 10^5 - 1,3 \times 10^5$	Ciclohexan	20	3 000	0,6
	"	"	25	3 000	0,6
	"	Toluen	25	3 000	0,6

Valorile  $K$  și  $a$  sînt constante pentru  $K$  și  $a$  sînt obținute în cazul polimerilor arhocateenari, caracterizați de absența legăturilor duble din moleculă, valorile diferă întrucît în cazul polimerilor biarhici și în moleculă de bază care conțin grupe atomice polare și tipul grupelor carbonice.

De regulă, valorile  $K$  și  $a$  se găsesc în intervale valorice relativ înguste de mare variație, pentru cantități înalte, care nu conțin grupe polare, constanta  $a$  are, în cele mai multe cazuri, valori cuprinse între 0,6 și 0,8 pentru lățimea mai puțin răsunătoare și în esență, ca exemplu, pentru clorură de celuloză, aceste valori sînt apropiate de 1.



În cazul în care soluția conține doi polimeri distincte, se poate demonstra că toate puterile constante  $k'$  a masei monei sunt egale cu  $1/2$ , ceea ce este mai ridicat decât pentru fiecare din componentele a căror  $k'$  este  $1/4$ . Un exemplu tipic pentru o astfel de comportare este ilustrat în figura 90, unde sunt prezentate curbele variației cantității  $q_{\text{exp}}$  în funcție de concentrație, atât în cazul a doi copolimeri de metilmacrilat cu un conținut diferit de  $\alpha$ -metil, respectiv, unul bazic, luat separat, cât și de cele pentru amestecul de doi copolimeri 48.

### 6.3.3. Evaluarea dimensiunilor neperurbate ale macromoleculelor în soluție

Viscozitatea intrinsecă — parametrul  $[\eta]$  — mai frecvent folosit în caracterizarea masei moleculare a polimerilor cu lanțuri flexibile — intervine, de asemenea, însemnată și în estimarea dimensiunilor lanțului macromolecular și conformația de ghem statistic.

Utilizarea obișnuită a metodei viscozimetrice se explică prin aceea că ea furnizează comod și operativ rezultate experimentale caracterizate printr-o bună precizie. Prin aplicarea acestei metode sînt înlăturate, în parte, defectele de natură tehnică, iar examinarea distanței extremităților lanțului macromolecular se contera garantat suplimentare în raport cu alte procedee relativ riguroase teoretice, dar dificile și costisitoare, la realizare experimentală.

Un parametru caracteristic pentru conformația macromoleculi și anume, *raza de girație*, sau de *inertie*, se poate fi determinat prin măsurători de viscozitate. Se știe că *raza pătratică medie*  $\langle s^2 \rangle$  se definește prin [21]:

$$\langle s^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \langle s_i^2 \rangle \quad (376)$$

unde  $n$  este numărul verigilor elementare într-un lanț, iar  $s_i$  reprezintă distanța dintre  $i$ -a unitate de lanț și centrul de masă al macromoleculi — a presupus că  $m_1 = m_2 = \dots = m_n$ .

Dimensiunile lanțului macromolecular exprimate prin parametru  $\langle s^2 \rangle$  se pot determina prin măsurarea viscozității în soluție în condiții bine definite, și anume viscozitatea intrinsecă, foarte utilizată în literatura de specialitate, este experimentală și joacă un rol important în definirea coeficientului de reducere  $\alpha$  (vezi formula 52) — razele sau raportul viscozității și molarității în soluție, cîi și  $[\eta]_0$  (vezi formula 53).

La definiția  $[\eta]$  se presupune că lanțul macromolecular este un sistem statistic cooperativ (vezi formula 24), reprezintă un caz idealizat în care verigile sînt „artificial” independente, încît să se poată considera echiprobabile unghiurile dintre verigile succedente, așa cum preconiza W. Kuhn în anul 1934. Se acceptă astfel lanțurile flexibile de formă ale lanțului nu comportă variații de energie.

Pentru a determina dimensiunile macromoleculor se fac ipoteze de lucru, stabilind că într-un interval adecvat de mase moleculare, în cazul unui polimer din lanțuri flexibile, viscozitatea intrinsecă depinde de raza pătratică medie după relația [20, 57]:

$$[\eta] = \frac{\Phi \cdot \langle s^2 \rangle^{3/2}}{M} \quad (377)$$

gaussiană se învârtă specific în diferiți solvenți, căpătând forma unei sfere (sferă de coordinație) ale cărei dimensiuni variază de la un solvent la altul. Volumul ghemului statistic, învârtat cu solvent, este cu mult mai mare decât volumul propriu-zis al macromoleculei, acesta fiind rezultat din aditivitatea simplă a volumelor tuturor segmentelor sale. De aceea, prin *dimensiunea unei macromolecule în soluție* se înțelege dimensiunea proprie sferei de coordinație care, la rândul ei, depinde de afinitatea termodinamică a solventului, sau de calitatea acestuia.

Analiza calitativă a procesului de învârtare, sau de gonflare, a fost făcută de către Alfrey și Marks, care au pus la baza raționamentelor lor următoarele observații esențiale.

dacă solventul interacționează slab cu polymerul, fiind așadar un solvent rău, este mai mare probabilitatea contactelor de tip polimer-polimer și astfel este favorizată conformația contorsionată sau de ghem a lanțului;

dacă solventul interacționează bine cu polymerul, fiind solvent bun, contactele polimer-solvent sînt preponderente și lanțul tindă spre o conformație relativ întinsă;

un macrolanț încolăcit și răsucit opune o rezistență hidrodinamică mai mică decât unul rigid întins, astfel încît *viscozitatea intrinsecă a unei soluții polimerice cu un solvent rău este mai mică decât cu unul bun.*

Au fost efectuate numeroase cercetări experimentale, destinate verificării acestui raționament. Așa, de exemplu, s-au comparat valorile viscozității intrinseci  $[\eta]$  cu cele ale coeficientului de vinal  $A_2$ , ca parametru de interacțiune termodinamică, pentru același polymer, dar cu solvenți diferiți. S-a constatat astfel că în cazul lanțurilor polimerice flexibile, cu cît afinitate termodinamică dintre polymer și solvent este mai mare, deci cu cît solventul este mai bun, cu atît viscozitatea intrinsecă  $[\eta]$  este mai mare.

Krigbaum [63] a propus următoarea relație semiempirică între  $A_2$  și  $[\eta]$ :

$$[\eta] = [\eta]_0 + 0,5 \cdot A_2 \cdot M \quad (381)$$

unde  $[\eta]_0$  este viscozitatea intrinsecă măsurată într-un solvent  $\Theta$ ,  $M$  — masa moleculară a polymerului.

Din relația precedentă reiese că viscozitatea  $[\eta]$  este cu atît mai mare, cu cît valoarea coeficientului de vinal  $A_2$  este mai mare.

Coeficientul de vinal  $A_2$  este o mărime termodinamică asociată cu interacțiunea unui solvent cu un polymer în care polymerul este în echilibru cu solventul, adică în astfel o conformație strîns încolăcită și lipsită de efecte de volum exclusiv.

Ultimele rezultate și prin urmare, interacțiunea polymerului cu solventul influențează viscozitatea intrinsecă, și și dependența viscozității reduse de concentrație se cum este exprimat aceasta în ecuația (380) —

constantă  $k'$  nu rămîne neschimbată.

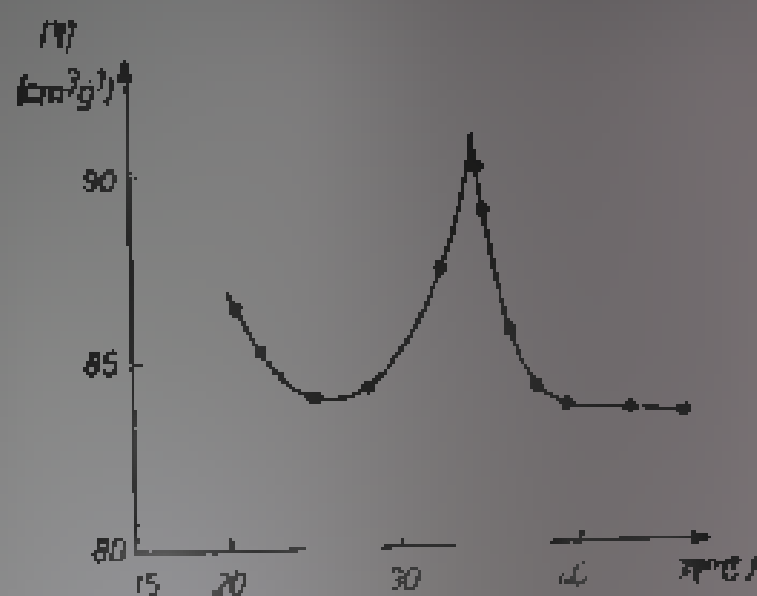
Dependența constantei  $k'$  de  $A_2$  este de interes, deoarece Alfrey [64], care a arătat că pentru solvenți foarte buni,  $k'$  poate lua valoarea 0,35, în timp ce pentru soluțiile cu solvenți foarte slabi valoarea sa este mai ridicată — aproximativ 1.

În cazul solventilor se accentuează caracterul de solvent rău. De exemplu, prin adăugarea unui nesolvent, ghemul macromolecular se resarcă, iar valorile constantei  $k'$  cresc. Astfel, pentru polistirenul în benzen  $k' = 0,35$ , iar în toluen  $k' = 0,45$ . Pentru polistirenul în benzen  $k' = 0,35$ , iar în toluen  $k' = 0,45$ . Pentru polistirenul în benzen  $k' = 0,35$ , iar în toluen  $k' = 0,45$ .

### 8.3.5. Conformări și tranziții de conformări ale copolimerilor în soluție

Stabilirea conformației copolimerilor-bloc sau secvențiali în soluții diluate, constituie o preocupare modernă a termodinamicii soluțiilor macromoleculare. În acest cadru, una din problemele primordiale este de a preciza dacă secvențele acestor copolimeri adoptă o conformație statistică, comparabilă cu aceea a unui homopolimer avînd drept criteriu modelul „nsegregat”, sau, dimpotrivă, acestea ocupă domena distincte în spațiu, inspirînd modelul „mai mult sau mai puțin segregat”.

Fig. 93. Variația viscozității intrinseci în funcție de temperatură pentru o soluție a copolimerului polistiren-polizopren în ciclohexan [56]



Această problemă era, pînă nu de mult, abordată în baza unor rezultate experimentale, obținute prin metode și procedee clasice, cum sînt viscosimetria sau difuzia luminii [67, 68], care conduc într-o măsură indirectă la informații privind conformația. Mai tîrziu, mai recente însă, cum este metoda contrastului variabil în difuzia coerentă de neutroni, înlesnind accesul direct atît la dimensiunile respective ale necorelatei secvențe, cît și la distanța medie a centrilor de masă respective. Aceasta metodă a fost folosită în ultimii ani pentru a îngloba informația la nivel molecular asupra conformației, mai ales în vecinătatea unei tranziții de conformație [56], pusă în evidență de obicei prin metode indirecte clasice de tipul celor menționate mai sus.

Pentru a ilustra eficiența metodei s' poate considera un sistem în care tranziția de conformație este preguantă [67, 69], un copolimer bloc compus din polistiren-polizopren în soluție în ciclohexan, solvent  $\Theta$  pentru una din secvențe (polistiren) și nefolios ca model pentru studierea viscozității acestui sistem și pentru a pune în evidență o discontinuitate a viscozității intrinseci în funcție de temperatură, interpretată ca o tranziție la o conformație „segregată” sau „nasegregată”. Astfel, figura 93 prezintă variația viscozității intrinseci în funcție de temperatură, punînd în evidență o discontinuitate foarte ascuțită a viscozității intrinseci la 32°C [56].

De aici este scutimantă în variația viscozității intrinseci este responsabilă schimbarea volumului hidrodinamic al moleculei de copolimer cu temperatura concomitent cu procesul elementar de răscucere-gezurare a moleculei.

Atunci cînd un copolimer secvențial este dizolvat într-un solvent marcat, punct de vedere termodinamic, pentru ambele secvențe, nu se mai observă nici o discontinuitate care ar semnala o tranziție de conformație, comportarea respectivă fiind identică cu aceea a copolimerilor statistici în soluție. De aici rezultă că pentru un copolimer statistic este imposibil să se imagineze o

anumite valori ale  $pH$ -ului, concentrația ionilor din soluție crește foarte mult, ceea ce face ca ei să fie atrași de ioni macromoleculari. Se produce astfel o ecranare a ionilor din lanț și drept urmare, are loc o slăbire a repulsiei electrostatice, în aceste condiții, se produce contorsionarea treptată a macromoleculelor, încât viscozitatea soluției descrește.

Pohlectroliti se deosebesc de polimeri neionici și prin aceea că viscozitatea soluțiilor diluate la care dau naștere prezintă o pronunțată dependență de concentrație. Dacă pentru polimeri neionici, viscozitatea redusă  $\eta_{sp}/c$  relevă

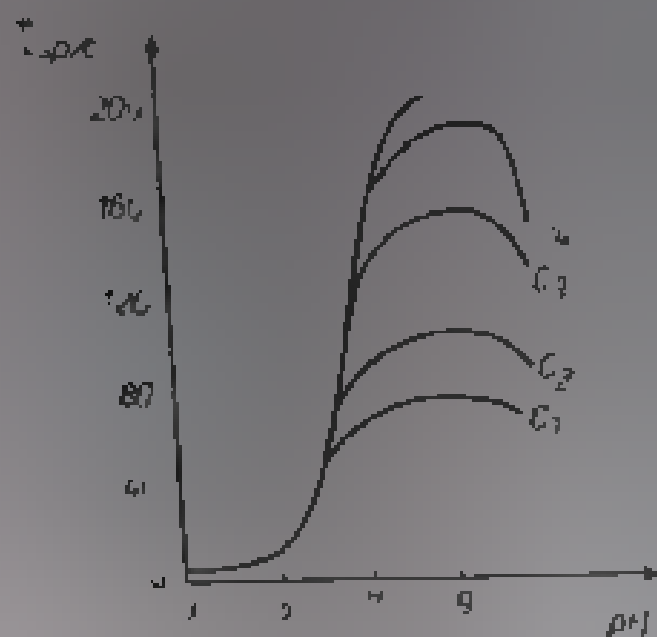


Fig. 94. Dependenta viscozității reduse a unei soluții diluate de polimerid, de gradul de disociere ( $c_1 < c_2 < c_3 < c_4$ ).

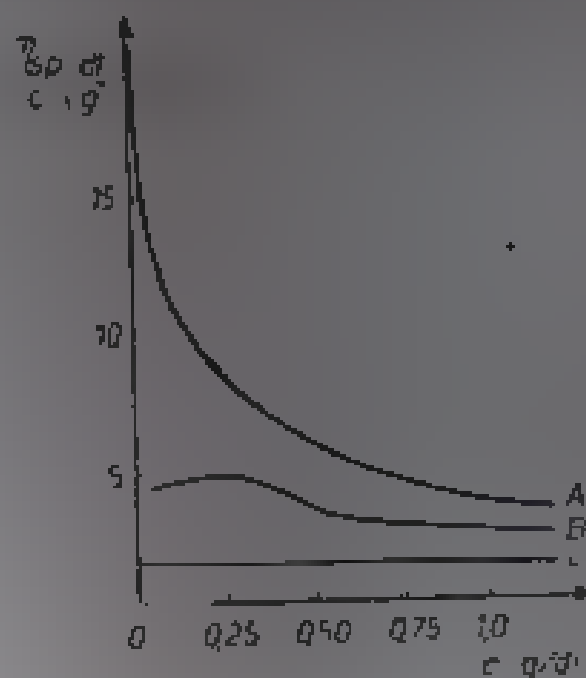


Fig. 95. Viscositatea pol(bromura de vinilpiridină).  
A - dizolvată în apă; B - în 0,001 N (KBr); C - în 0,0335 N (KBr) [71,72]

doar o creștere treptată, pe măsură ce concentrația crește, conform ecuației lui Huggins (375), la pohlectroliti, mărimea  $\eta_{sp}/c$  crește foarte rapid prin mărirea diluției; se ajunge ca la diluții foarte mari, aceasta să aibă valori care depășesc cu mult pe cele așteptate în cazul polimerului lipsit de sarcini electrice.

În figura 95 sînt redată unele rezultate obținute prin experiențele realizate cu soluții de pol(bromura de vinilpiridină) în apă [71, 72]. Curba A se referă la soluțiile menționate, în apă pură. Se consideră că pentru concentrații de 1%, moleculele polimerice se găsesc într-un contact relativ strîns, la care viscozitatea specifică are valori care pot fi considerate uzuale.

Pe măsură ce diluția crește, contactul moleculelor polimerice devine slab, distanțele dintre ele se măresc, creîndu-se interacțiuni suplimentare pentru ionizabilitate. Sarcinile asociate moleculei polimerice determină extinderea sa în fluid. Astfel, extensia macromoleculelor crește odată cu diluția soluției respectiv apropiîndu-se la configurații virtuale caracterizate prin întinderi maxime. Experimental, se constată o creștere sensibilă a mărimum  $\eta_{sp}/c$  cu diluția, asigurîndu-se astfel concordanța cu unele considerații teoretice. Curba A are altă ecuașimptotică la axa ordonatelor.

Curbele B și C din figura 95 s-au obținut pentru pol(bromura de vinilpiridină) în soluții de bromură de potasiu (KBr) astfel încît curba B corespunde unei soluții în apă care conține 0,001 N (KBr), iar C, uneia cu 0,0335 N (KBr). Adăosul de KBr atenuază procesul desprinderii ionilor mobili din moleculele

Comportarea unui sistem material revine alesea atât caracteristici de elastic, cât și de solid. De exemplu, în cazul unui așa-numit mediu continuu deformabil, semirigid, o solicitare mecanică constantă nu determină neapărat o deformare constantă, ci poate conduce la o deformare lentă în timp, cunoscută sub numele de *fluaș*. Atunci când un asemenea corp este supus la o deformare constantă, tensiunea mecanică poate scădea treptat, în anumite condiții producându-se relaxarea sa. Pe de altă parte, un mediu apt de curgere sub acțiunea unei tensiuni constante, poate să păstreze o parte din energia înmagazinată, fără a o disipa sub formă de căldură — unui asemenea mediu i se atribuie în măsură de a restitui parțial deformarea la îndepărtarea tensiunii, când are loc așa-numita *reparaș elastică*.

Când mediile de acest gen sînt supuse unor tensiuni oscilatorii (sinusoidale), deformările lor nu este nici exact în fază cu tensiunea (ca în cazul solidului perfect elastic), nici defazată cu  $\pi/2$  în raport cu tensiunea (cazul lichidului perfect viscos), ci se situează între cele două stări limită.

Mediile care au comportari rebeleate preponderant de asemenea caracteristici sunt denumite generic *viscoelastice*.

[illegible]

...dormitor, subordonat dependenței acestora de  
...practică, „edificativă”, sau așa numita  
...prezintă

Majoritatea lucrărilor clasice, importante în domeniul teoriei și practicii prezintă comportamentul viscoelastic, în sensul subțimții că mai mult decât o viscoelasticitate limitată a fost adăugată inspirația de experiențe de durabilitate pe materiale de metal și de sticlă [24]. În cazul experimentelor dinamice, având la dispoziție informații despre comportamentul viscoelastic, în parte aproape ignorată ca material de referință. Așadar, particularitățile de elasticitate și comportarea mecanică a sistemelor trebuie să se recunoască.

... de comportarea mecanică a sistemelor  
... să se recunoască.  
...  
... primordiale ale acestor procese  
... în polimer nu este al loc în structură,  
... moleculare care

dominanta viscoelasticității în polimer nu este de loc nesemnificativă, ține seama de diversitatea aranjărilor și rețeașelor moleculare care se pot forma în mecanica macroscopică. În cazul în care se aplică un câmp electric sau zădărnici, deformarea este locală și se poate realiza prin alinierea și zădărnici din pozițiile lor de echilibru, ceea ce poate fi plasat în câmpul sau în câmpul din pozițiile lor de echilibru, unde se poate realiza câmpul de forțe externe. Dacă se cunoaște potențialul inter-

marcilor polimerilor solizi. Astfel, în anul 1943, L e a d e r m a n n [74] a prezentat definiția viscoelasticității liniare, considerind principiul superpoziției al lui Boltzmann. În aceeași perioadă, au fost dezvoltate mai multe modalități de descriere a acestei comportări [2]. Ulterior, au fost puse la punct și procedeele de calcul aferente mecanismelor examinate [3-77, 78]. Începând din anul 1930, aceste elemente constructive au putut fi reunite într-un sistem coerent, cu un aparat matematic din ce în ce mai riguros, care permite abordarea celor mai importante și complexe probleme de profil.

Majoritatea teoriilor moderne referitoare la viscoelasticitatea liniară au la bază relația tensiune-deformație-timp, dovedindu-se eficientă în descrierea comportării specifice a unuia sau altuia dintre medii omogene analizate.

## 9.2. Teoria matematică a viscoelasticității liniare a polimerilor

Faptul constatat experimental în cazul a numeroase materiale polimerice care și la polimerii solizi, și anume că deformația produsă prin aplicarea bruscă a unei forțe nu se stabilește instantaneu, chiar dacă ea rămâne proporțională cu mărimea forței, a constituit un punct de plecare esențial pentru abordarea metodologică a studiilor de viscoelasticitate.

Metodele experimentale, care permit să se pună specific în evidență interdependențele de timp ale proceselor viscoelastice remarcabile, pot fi grupate în două:

— metode care fac apel la funcțiile de fluaj și de relaxare, bazate pe experiențe vizând asemenea procese,

— metode care utilizează module sau complanțe complexe, în contextul unor experiențe dinamice bazate pe aplicarea solicitărilor de tip sinusoidal în timp.

Exprimarea uneia sau alteia dintre proprietățile viscoelastice printr-una din aceste metode constituie, așadar, un rezultat nemijlocit al experienței corespunzătoare.

O altă grupă de metode destinate descrierii acestor proprietăți se bazează pe generalizarea modelelor mecanice ale lui Maxwell și Voigt; se știe că aceste modele sînt folosite pentru redarea schematizată a celor două tipuri ideale de comportare extremă, respectiv solidul elastic hockean și fluidul viscos newtonian. Analogiile adecvate permit stabilirea ecuației reologice de stare a mediilor viscoelastice, concordant cu o aproximație afectînd solidul elastic ideal, sau lichidul viscos newtonian.

Informațiile obținute pe această cale nu constituie doar rezultate experimentale brute și din această cauză grupul respectiv de metode este indicat să se aplice atunci cînd se studiază proprietățile mecanice ale polimerilor solizi din punct de vedere cinetico-molecular.

### 9.2.1. Principiul superpoziției al lui Boltzmann

Atunci cînd este necesar să se considere evoluția unor programe de solicitare mecanice exprimate prin funcții de timp oarecare, definiția viscoelasticității liniare compune o compoziție facilă de enunț al principiului superpoziției al lui Boltzmann. *Lifeant produs de un program de solicitare — forță sau deformare, impusă — rezultat de suma a doua programe este el însuși constituit din suma celor două pe care le ar produce cele două programe de solicitare aplicate separat*





ultima relație poate fi considerată, în termenii menționați, o expresie algebrică a principiului lui Boltzmann.

Ecuația (386) poate să conducă la o relație între  $\mathcal{F}(t)$  și  $\mathcal{Q}(t)$ , în cazul în care o deformare  $\gamma(t)$  este menținută constantă, începând de la momentul inițial al aplicării sarcinii

### 9.2.3. Module și complianțe complexe

Numeroase metode experimentale destinate reliefării și măsurării în timp a diverselor interdependențe presupun forțe sau deformații variabile sinusoidal în timp.

S-a observat, de exemplu, că în cazul unui sistem viscoelastic liniar, atunci când tensiunea variază sinusoidal, deformarea urmează și ea o variație sinusoidală, fiind însă defazată cu un unghi  $\phi$  față de tensiune (fig. 100). Așadar, între  $\tau$  și  $\gamma$  există un unghi de defazaj  $\phi$ .

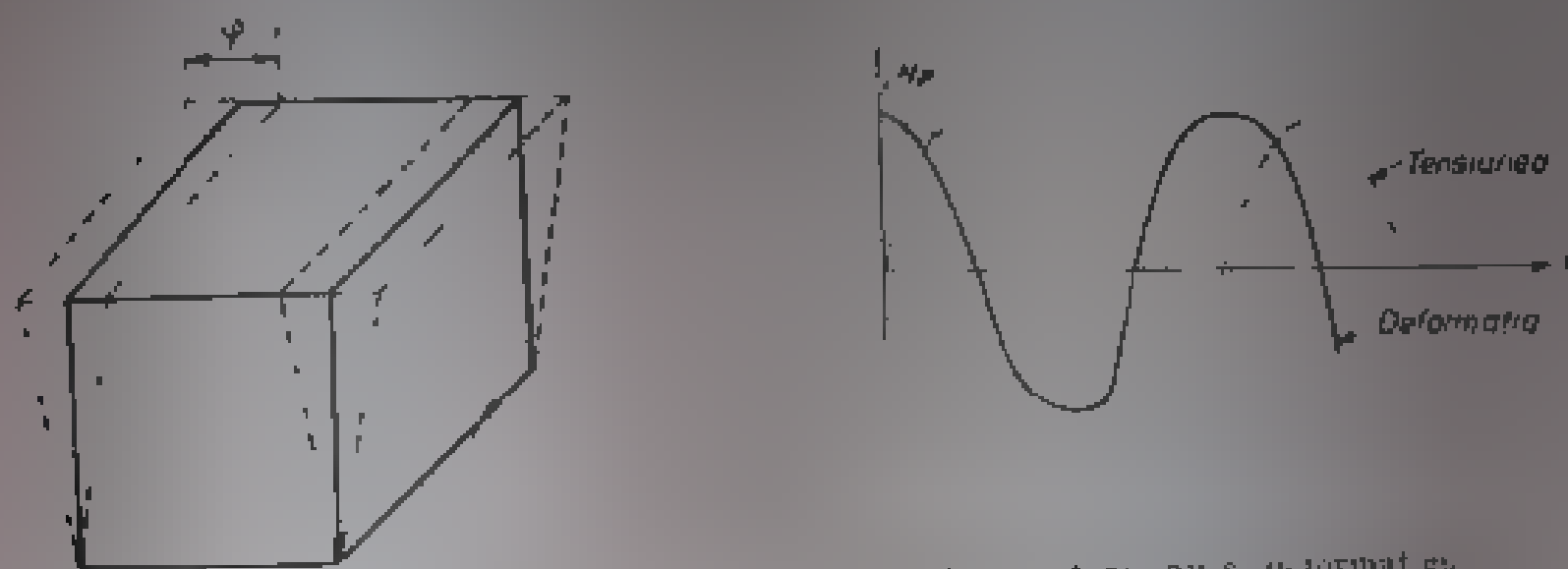


Fig. 100. Diagrama simplă și tipică din a se timp, tensiunii și deformării, în cazul unei tensiuni sinusoidale

Tensiunile și deformările având o variație sinusoidală se reprezintă, în mod obișnuit, sub forma unor cantități complexe. Astfel, dacă sînt folosite, pentru a reda variațiile sinusoidale  $\tau^*(t)$  și  $\gamma^*(t)$ , expresiile din

$$\tau^* = \tau_0 e^{j\omega t} \quad (387)$$

$$\text{și} \quad \gamma^* = \gamma_0 e^{j(\omega t - \phi)}, \quad (388)$$

rapoartele acestor mărimi pot fi descrise respectiv prin:

$$\tau^* = M^* \cdot \gamma^* \quad (389)$$

$$\text{și} \quad \gamma^* = J^* \cdot \tau^*, \quad (390)$$

care definesc corespunzător, atât *modulul complex*

$$M^* = M' + jM'', \quad (391)$$

cît și *complianța complexă*

$$J^* = \frac{1}{M^*} = J' - jJ'' \quad (392)$$

pentru o pulsație dată  $\omega$

mecanismelor moleculare se face, de regula, după norma combinatorii corespunzătoare rolurilor atribuite diferitelor elemente ale modelului.

În diversitatea lor, modelele trebuie să se regăsească concret în ecuația reologică constituită judicios, pe baza unor sisteme de ecuații diferențiale liniare cu coeficienți constanți, în care intervin tensiuni, deformații și derivate de ordinul întâi ale acestora în raport cu timpul.

Abordarea și expunerea metodelor menite să illustreze comportarea viscoelastică presupun, pentru început, examinarea cazului unei deformări unidimensionale de forfecare, în care solidul elastic hookean este substituit de un resort de constantă egală cu modulul de forfecare  $G$ , iar lichidul viscos newtonian printr-un amortizor plin cu lichid de viscozitate  $\eta$ . După cum s-a mai aratat în paragraful 6.4.3 cele două elemente de tip Hooke și Newton pot fi combinate simplu, prin asamblarea fie în serie, fie în paralel, a unui resort și a unui amortizor. Cuplarile astfel obținute sînt cunoscutele modele de tip Maxwell, respectiv Voigt (numit și model Kelvin, sau Voigt-Kelvin).

#### 9.2.4.1. Modelul Maxwell generalizat

Ecuațiile diferențiale ale viscoelasticității liniare adecvate descrierii experimentelor de relaxare a tensiunii, au fost obținute de către E. Wiechert (19) prin generalizarea ecuației lui Maxwell (29). Modelele mecanice generalizate, de tip Maxwell, Wiechert, corespunzătoare ecuațiilor lui Wiechert, sînt reprezentate în figura 102 (a și b).

Modelul I (fig. 102 a) constă dintr-un număr foarte mare de elemente Maxwell, legate în paralel. Modelul II (fig. 102 b) se compune de asemenea, dintr-un număr foarte mare de elemente Maxwell legate în paralel plus un

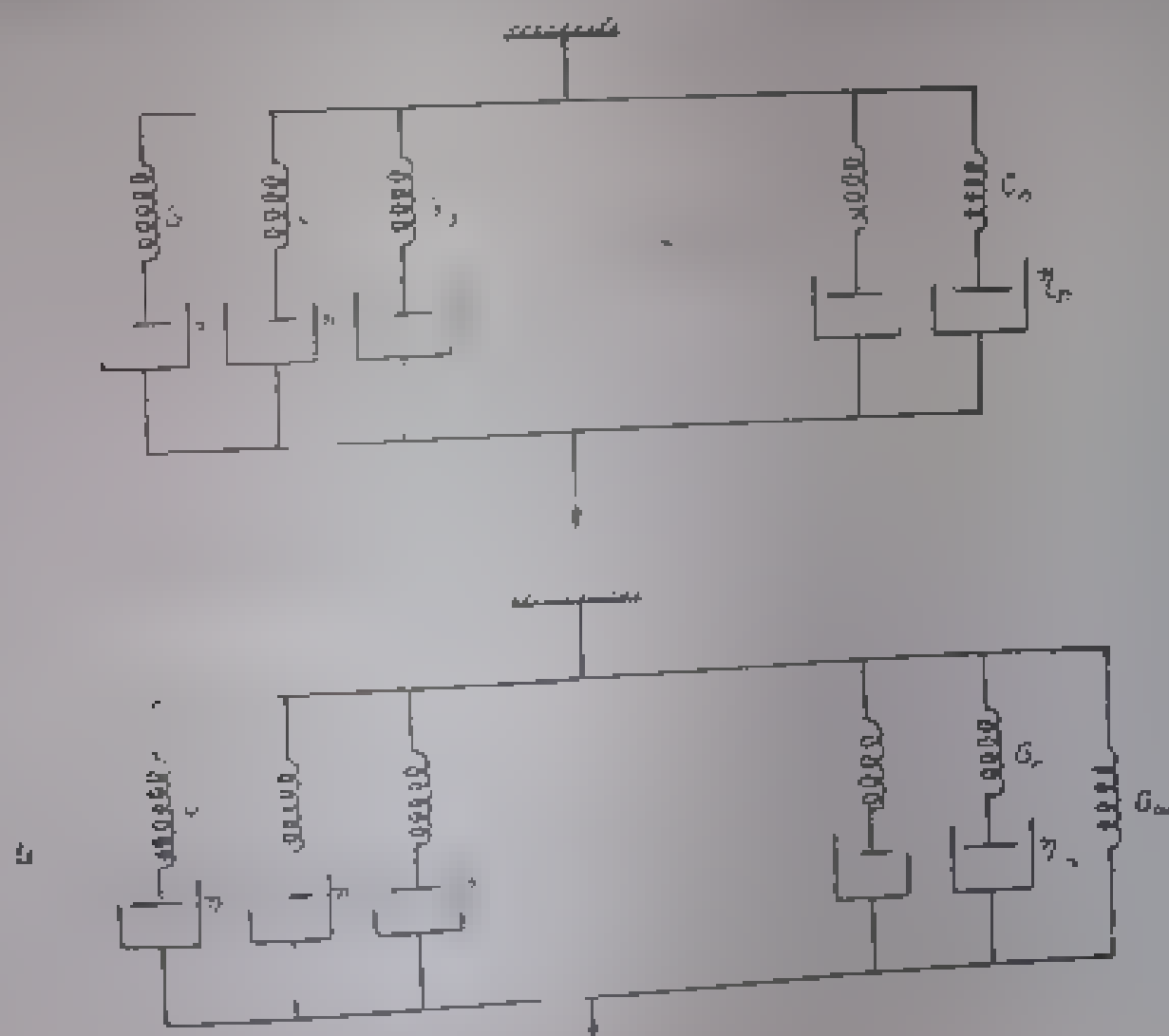


Fig. 102. Modele de Maxwell-Wiechert

infinit,  
modul

Astfel, din ecuațiile (394), la deformare constantă ( $\dot{\gamma}_0$  la condiție de restabilire  $\tau_0 = \gamma_0 \cdot G_1$  la  $t = 0$ ), rezultă:

(394)

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sum_{i=1}^n G_i \cdot \exp[-t/(t_r)_i] \quad (396)$$

și

$$\mathcal{R}(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma_0} = \sum_{i=1}^n G_i \cdot \exp[-t/(t_r)_i] \quad (397)$$

Dacă tensiunea  $\tau_0$  se menține constantă într-un interval de timp foarte lung, ar depășește cu mult cel mai mare timp de relaxare  $t_r$ , atunci toate cantitățile  $\frac{1}{G_i} \cdot \frac{d\tau}{dt}$  din ecuațiile (394) devin neglijabile, în aceste condiții avem valabila relația:

$$\tau_0 = \sum_{i=1}^n \left[ \sum_{j=1}^n (t_r)_j \cdot G_j \right] \frac{d\gamma}{dt} \quad (398)$$

Așadar, dacă modelul I conceput de Wiechert (fig. 102 a) se menține într-un timp îndelungat sub tensiune constantă, el descrie comportarea unui lichid newtonian, cu viteză constantă de deformare  $\frac{\tau_0}{\sum_{i=1}^n (t_r)_i \cdot G_i}$ ; constanta

(395)

$\sum_{i=1}^n (t_r)_i \cdot G_i$  reprezintă tocmai viscozitatea

$$\eta_0 = \sum_{i=1}^n (t_r)_i \cdot G_i \quad (399)$$

În timp ce în cazul (394) și  $G_i$  pot fi obținute pe baza analizei cinetice a relaxării a tensiunii, viscozitatea  $\eta_0$  rezultă din ecuația (399). Acesta constituie un exemplu caracteristic de comportare viscoelastică simplă ce poate fi folosit pentru a prezenta rezultatele altui tip interesant de experimente. În acest caz, relaxarea tensiunii este folosită pentru a deduce comportarea la curgere sub tensiune constantă după un interval de timp foarte lung.

Modelul II, reprezentat în figura 102 b, și ecuațiile (395) sunt adecvate descrierii comportării polimerilor reticulați (legați prin punți transversale). Într-un caz de deformare constantă, acest model revine la o tensiune finită, diferită de zero (comportare viscoelastică).

În cadrul unei experiențe efectuate în condiții de deformare constantă ecuațiile (395) conduc la

$$\tau(t) = G_\infty \cdot \gamma_0 + \gamma_0 \cdot \sum_{i=1}^n G_i \cdot \exp[-t/(t_r)_i] \quad (400)$$

și

$$\mathcal{R}(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma_0} = G_\infty + \sum_{i=1}^n G_i \cdot \exp[-t/(t_r)_i] \quad (401)$$

Pentru  $\tau(t)$  rezultă următoarea expresie (considerând, pentru simplificare,  $G_{\infty} = 0$ ):

$$\tau(t) = \int_0^{\infty} \tau(t, t_r) \cdot dt_r = \int_0^t \left[ \int_0^{\infty} \mathcal{G}(t_r) \cdot \exp\left(-\frac{t-t'}{t_r}\right) \cdot dt_r \right] \cdot \dot{\epsilon}(t') \cdot dt' \quad (407)$$

Acum se poate introduce  $\mathcal{G}(t-t')$  cu ajutorul egalității:

$$\mathcal{G}(t-t') = \int_0^{\infty} \mathcal{G}(t_r) \cdot \exp\left(-\frac{t-t'}{t_r}\right) \cdot dt_r, \quad (408)$$

unde

$$\tau(t) = \int_0^t \mathcal{G}(t-t') \cdot \dot{\epsilon}(t') \cdot dt'. \quad (409)$$

Relația (409) este identică cu formularea algebrică (386) a principiului lui Boltzmann pentru acest tip particular de deformare.

W. K u h n a folosit modelul Maxwell generalizat în descrierea comportării mecanice a polimerilor [31].

#### 9.2.4.2. Modelul Voigt generalizat

Diagrama schematică a pereților din cauciuc în cazul fenomenului viscoelasticității liniare este prezentată de către Fig. 103. În acest model, fiecare element de cauciuc este reprezentat de către un element de cauciuc și un element de cauciuc în serie. Aceste elemente sunt reprezentate în Fig. 103 a și b.

Ecuațiile matematice corespunzătoare modelului I (Fig. 103 a) au următoarea formă:

$$\begin{cases} \sigma = G_1 \epsilon + G_2 \dot{\epsilon} \\ \sigma = G_1 \epsilon + G_2 \dot{\epsilon} + G_3 \ddot{\epsilon} \\ \vdots \\ \sigma = G_1 \epsilon + G_2 \dot{\epsilon} + G_3 \ddot{\epsilon} + \dots + G_n \epsilon^{(n)} \end{cases} \quad (410)$$

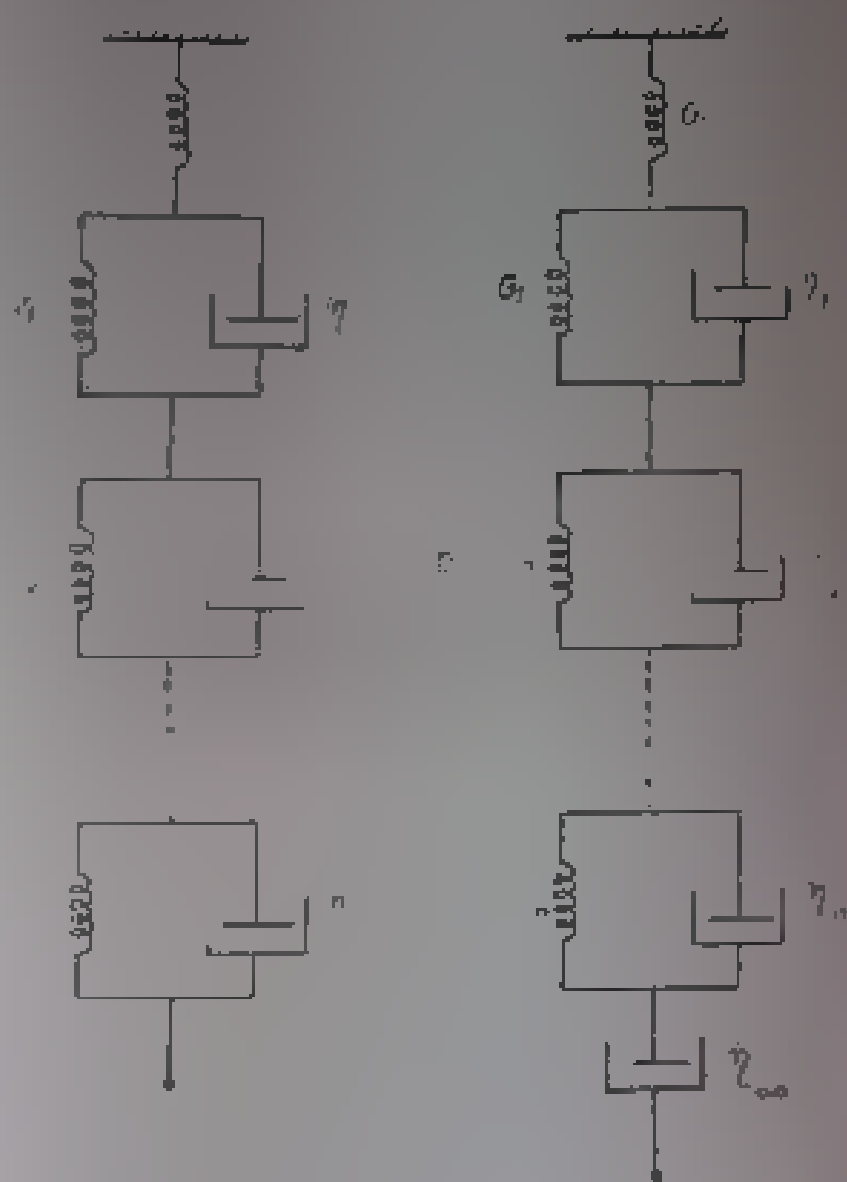


Fig. 103. Două variante ale modelului Voigt-Kelvin generalizat

Dacă proprietățile viscoelastice ale unui material pot fi redată prin una din variantele modelului Voigt generalizat, funcția de fluaj  $\mathcal{F}(t)$  a acestuia se exprimă prin suma funcțiilor de fluaj ale diferitelor elemente simple, adică prin termenii corespunzători elasticității instantanee, elasticității întârziate și curgerii infinite sub acțiunea unei tensiuni constante:

$$\mathcal{F}(t) = J_0 + \sum_{i=1}^n J_i \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{t}{(\tau'_i)_i} \right] \right\} + \frac{t}{\eta_{\infty}} \quad (415)$$

Aici, modulul de forfecare  $G$  este înlocuit cu complianța corespunzătoare  $J$ .

Distribuția continuă a timpilor de întârziere  $\tau'_i$  poate fi descrisă cu ajutorul funcției  $\mathcal{J}(\tau')$ , prin expresia:

$$\mathcal{F}(t) = J_0 + \int_0^{\infty} \mathcal{J}(\tau') \cdot \left[ 1 - \exp \left( -\frac{t}{\tau'} \right) \right] d\tau' + \frac{t}{\eta_{\infty}} \quad (416)$$

unde  $\mathcal{J}(\tau')$  poate fi zero atunci când  $\tau'$  este mai mic decât  $(\tau')_1$ , sau mai mare decât  $(\tau')_n$ .

$\mathcal{J}(\tau')$ , care intervine în expresia (416), este numit adesea *spectrul timpilor de întârziere*, sau *spectrul lui Voigt*.

Modelul Voigt generalizat a fost folosit de către Alexandrov și Lazurkin pentru elucidarea unor interdependențe la nivelul proprietăților de relaxare ale polimerilor [83].

### 9.3. Teoria fenomenologică a viscoelasticității polimerilor

#### 9.3.1. Comportarea viscoelastică a unui polimer liniar amorf în funcție de temperatură

Metoda cea mai simplă de caracterizare a proprietăților elastice ale unui polimer este măsurarea modulului corespunzător, în condiții de temperatură constantă. Întrucât polimerii sînt mai ales viscoelastici, modulul lor depinde atât de timp cît și de metoda de măsură.

Considerînd, ca exemplu, modulul de relaxare  $\mathcal{R}(t)$ , obținut prin măsurarea diferitelor valori ale tensiunii într-o probă a cărei deformare se menține constantă, este necesar să se aibă în vedere timpul de măsură standardizat (10 s), încît expresia să se reducă la înregistrarea variației mării  $\mathcal{R}(10)$  în funcție de temperatură.

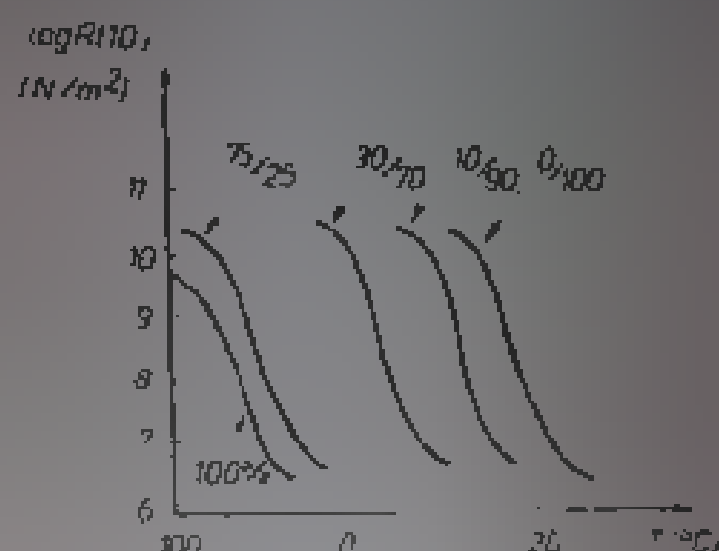
În figura 104 este reprodusă variația mării  $\mathcal{R}(10)$  în funcție de temperatură, eliberată pentru un polimer amorf liniar — polistiren atactic, de masă moleculară  $M_n = 217\,000$  și de polidispersie foarte redusă [84].

Se disting cinci etape ale comportării viscoelastice a unui polimer în funcție de temperatură, care apar distinct în evoluția curbei  $\log \mathcal{R}(10) = f(T)$  (fig. 104).

I — prima zonă, corespunzînd unor temperaturi sub  $90^\circ\text{C}$ , reprezintă starea stivă a valorii modulului  $\mathcal{R}(10)$  sînt cuprinse între  $10^8$  și  $10^{10}$  N/m<sup>2</sup>. În această fază, polimerul este rigid și fragil.

Se observă că aceste curbe sînt aproximativ echivalente, dacă se efectuează o translație a lor în lungul axei temperaturilor, astfel încît temperaturile respective  $T_g$  (sau  $T_g^*$  — temperatura de vitrifiere) să coincidă. Studiile experimentale de acest gen au scos în evidență faptul că pentru majoritatea polimerilor amorfii, curbele  $\log \Phi(10) = f(T)$  sînt de același tip. Această constatare conduce la un concept calitativ esențial în analiza proprietăților mecanice ale polimerilor amorfii liniari, fundamenteat de A. V. Tobolsky, după cum urmează: doi polimeri amorfii liniari, care au aceeași distribuție micelară, la temperaturi corespundente [83]. Această concluzie se aplică și polimerilor amorfii ca punți transversale, dacă au aceeași concentrație de punți și de lanțuri elementare.

Fig. 103. Dependența modului  $\Phi(10)$  de temperatură, pentru o serie de copolimeri butadienă-stiren. La dreptul fiecărei curbe este indicat raportul masic (%) al celor două componente: butadienă și stiren.



Notiunca de temperaturi corespundente poate fi precizată dacă se introduce temperatura redusă  $T/T_g$  sau  $T/T_g^*$ , unde  $T_g$  reprezintă temperatura caracteristică a polimerului. Mărimile  $T$  și  $T_g$ , deși diferă cu câteva grade între ele, pot reprezenta (cu o precizie aproximativă) în mod convenabil temperatura caracteristică (sau corespundență)  $T_g$ .

Ca un exemplu al principiului temperaturilor corespundente, se poate afirma că doi polimeri amorfii pot fi considerați practic echivalenți din punct de vedere mecanic, dacă au aceeași temperatură de vitrifiere  $T_g$  și același grad de polymerizare al macromoleculelor.

Copolimerii butadienă-stiren dați ca exemplu mai înainte, acoperă aproape întregul domeniu de utilizare practică al polimerilor amorfii.

Afel se poate realiza vulcanizarea, cu o temperatură de vitrifiere  $T_g = -85^\circ\text{C}$ , a cauciucului din limitele domeniului, dîndu-i-se întrebuințări elastice la temperaturi joase, întîlnite în Arctica și în Antarctica.

Copolimerul butadienă-stiren 75,25 (cu o compoziție masică de 30% polibutadienă și 25% polistiren) este unul din cauciucurile sintetice el mai utilizat în confecționareavelopelor; el are o temperatură de vitrifiere  $T_g = -57^\circ\text{C}$ .

Copolimerul 30/70 cu  $T_g = -18^\circ\text{C}$  se folosește sub formă de emulsii (cu adăug de plastifianti) ca vopsele pe bază de apă, sau ca rășini, ca straturile adăugate de plasticitate la unele suprafețe. La temperatura camerei acest copolimer este o peliculă flexibilă și rezistentă.

Copolimerul 10/90, cu  $T_g = -68^\circ\text{C}$ , reprezintă un material plastic rigid, copolimerul 0/100 este un material termoplastice formativ.

Polimerul stiren 100% este folosit ca material termoplastice formativ, ca asfalt.

În sfîșit, polimerul stiren 100% este folosit sub formă de un solid transparent, ca material termoplastice formativ; el se prezintă sub formă de un solid plastic relativ dur, fiind transparent ca sticla și avînd proprietăți electrice remarcabile, dar fiind puțin rezistent la solicitări mecanice.



de curgeră viscoasă, este foarte departe de domeniul elasticității conformaționale. Pe măsură ce se trece spre polimeri cu grad de polimerizare ridicat, elasticitatea conformațională crește aproape proporțional cu gradul de polimerizare, pe cînd fluiditatea scade rapid.

La temperaturi foarte ridicate, sau pentru intervale mari de timp, în cazul polimerilor cu catene principale foarte lungi, curgeră viscoasă va fi mai predominantă decît elasticitatea conformațională, acest proces comportă temperaturi cu atît mai ridicate, cu cît gradul de polimerizare este mai înalt.

### 9.3.2.2. Influența polidispersiei asupra spectrului viscoelastic

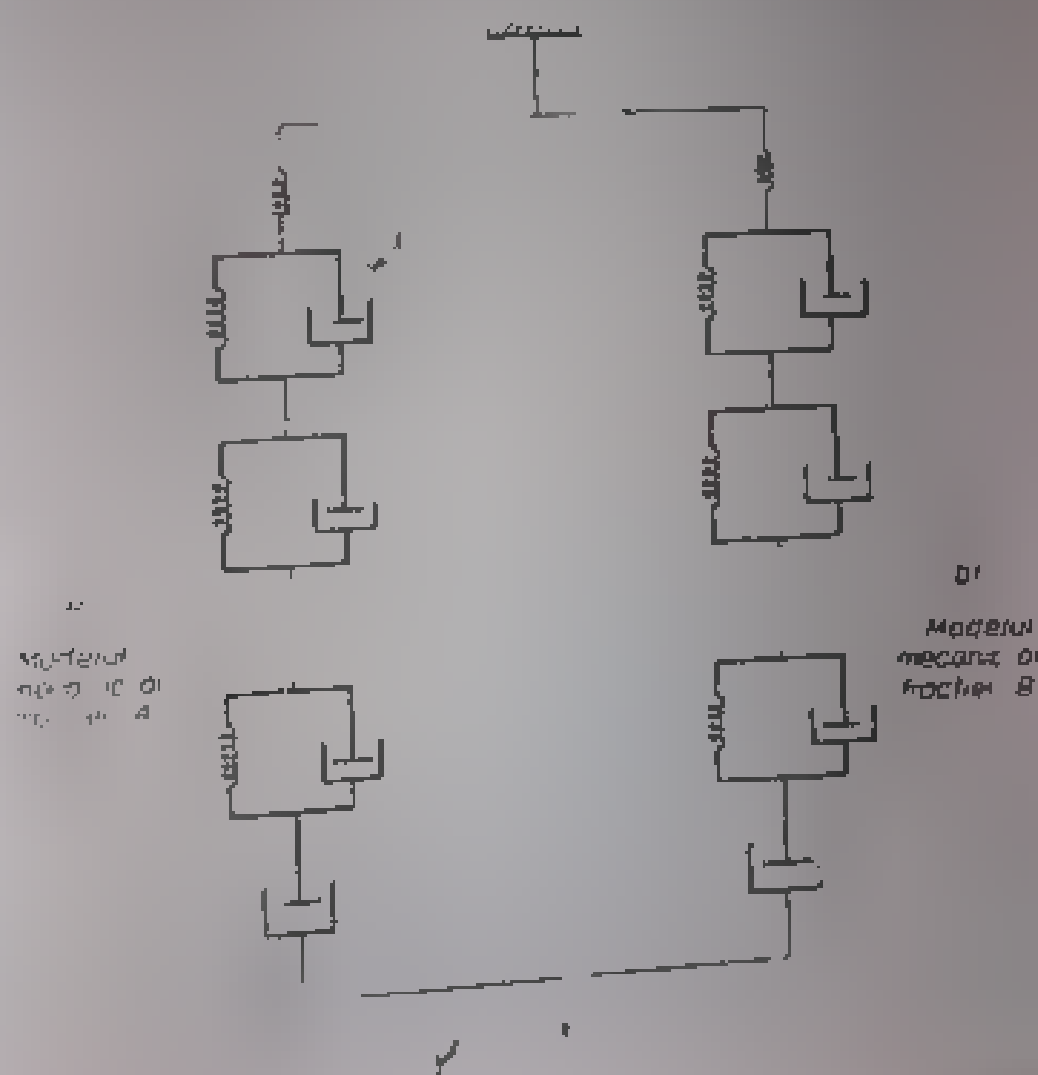
Distribuția timpilor de relaxare pentru un polimer dat este condiționată de varietatea conformațională a diferitelor grupuri de molecule polimerice, caracterizate prin aceeași dimensiune; distribuția moleculelor după masa moleculară nu afectează spectrul timpilor de relaxare.

Dacă un polimer monodispers are caracteristic un spectru viscoelastic, cu atît mai mult este de așteptat să aibă un asemenea spectru probele, în cazul unor diferențe ale gradului de polimerizare. Totuși, o asemenea presupunere se dovedește valabilă doar în parte.

O fracție monodispersă de polimer poate fi reprezentată printr-un model Voigt generalizat (fig. 103 a), afectat de un spectru de distribuție al timpilor de întârziere  $J(t')$ . Acest model poate fi adaptat și unui amestec polidispers de fracții, dovedindu-și utilitatea în explicarea calitativă a cauzei care face ca polidispersia să nu influențeze decisiv complexitatea spectrului viscoelastic.

Se poate considera, de exemplu, un polimer constituit din două componente  $A$  și  $B$ , de același fel, dar de mase moleculare diferite  $M_A$  și  $M_B$ , fiecare din ele fiind reprezentată printr-un model Voigt generalizat, cu funcția sa proprie de distribuție pentru timpii de întârziere. Cele două modele sînt legate în paralel (fig. 106), obținîndu-se o nouă distribuție a timpilor  $t'$ .

Fig. 106. Modelul mecanic al unui amestec polidispers de fracții monodisperse, în cazul în care fiecare fracție este reprezentată printr-un model Voigt generalizat.



În ceea ce privește influența prezenței elementelor de rigidizare a legăturilor asupra spectrului viscoelastic, se poate constata, de exemplu, că legăturile duble nu modifică esențial funcția  $J(n)$ , dar ele determină o creștere însemnată a funcției  $t_r(n)$ .

Analiza corelației dintre elasticitatea moleculară și spectrul viscoelastic conduce la următoarele concluzii:

— în cazul rotațiilor frinate, barierele înalte de potențial determină creșterea timpului de relaxare  $t_r$ , în condițiile procesului de modificare a formei segmentelor de o anumită dimensiune;

— barierele de potențial simetrice nu influențează în mod vădit funcția  $J(n)$ ;

— în cazul barierele de potențial nesimetrice având diferențe energice de activare, funcția  $J(n)$  este influențată într-o măsură foarte mică;

— atunci când barierele de potențial sînt abrupte, prezentînd un singur minimum, funcția  $J(n)$  depinde preponderent de elasticitatea macroscopică a sistemului.

În cazul celui de al doilea grup de influențe, se menționează că valorile forțelor intermoleculare depind de doi factori și anume, de polaritatea și de polarizabilitatea fiecărei unități monomere, precum și de un factor pur geometric de tipul ordonabilității structurale.

Forțele intermoleculare influențează spectrul viscoelastic, determinînd o creștere a timpului de relaxare  $t_r$ . Există o strînsă corelație între valoarea forțelor intermoleculare (de tip Van der Waals) și prezența barierele de potențial. Astfel, dacă forțele Van der Waals dintre două segmente de lanț sînt mari, barierele de potențial sînt sensibile, așa încît salturile acestora sînt mari. Dacă forțele Van der Waals sînt mici, barierele de potențial sînt mici și salturile acestora sînt mici. Prin creșterea energiei de activare, viteza de difuzie a segmentelor scade, determinînd, în felul acesta, o creștere a timpului de relaxare  $t_r$  caracteristic pentru fiecare proces de deformare conformatională.

Acceste forțe intermoleculare specifice depind, la rîndul lor, atât de geometria moleculei, cît și de polaritatea și polarizabilitatea diferitelor unități monomere ale macrolanțului dat.

H. Mark a măsurat forțele intermoleculare specifice, adică forțele care se exercită pe unitatea de lungime (5 Å), a macrolanțului, pentru o serie de polimeri înalți; rezultatele obținute sînt cuprinse în tabelul 11.

Mark a obținut aceste date considerînd că macromoleculele sînt compacte și incoerente.

Diferențele dintre valorile forțelor de interacțiune, prezentate în tabelul 11, sînt determinate, în primul rînd, de diferențele dintre polaritatea și polarizabilitatea legăturilor.

Tabelul 11

	Tipul legăturii	Valoarea forței intermoleculare specifice (erg/cm)	Grupa responsabilă de atracție	Forța intermoleculară (kcal/mol)
Polimeri cu lanț simplu	C—C—	70—80	(CH <sub>2</sub> )	1 000
Polimeri cu lanț ramificat	C—C—	70—80	(CH <sub>2</sub> ), (CH <sub>3</sub> )	1 200
Polimeri cu lanț ramificat	C—C—	70—120	(CH <sub>2</sub> ), (CH—CH <sub>3</sub> )	1 300
Polimeri cu lanț ramificat	—C—O—C—	80—90	(OH), —	6 200
Polimeri cu lanț ramificat	—C—N—C—	0—90	(CH <sub>2</sub> ), C—O—NH, H	5 800

## Capitolul X

# REOLOGIA POLIMERILOR ÎN STARE TOPITĂ

### 10.1 Generalități

Rășinile termoplastice și o parte din rășinile termosetabile se află în timpul proceselor de prelucrare tehnologică, în stare înmuiată sau topită, constituind sisteme autentice, capabile de curgere și formare. Cunoașterea și caracterizarea proprietăților polimerilor în asemenea împrejurări este de o importanță deosebită pentru aplicarea și optimizarea unor procedee tehnologice cum sînt extruderea, vâljuirea, calandrarca etc.

Conceptul de curgere a unei „topituri” poate fi consacrat aplicabil riguros doar polimerilor semicristalini. Înmuirea și topirea regiunilor cristaline din acești polimeri se efectuează într-un interval fix de temperatură (temperatură de topire), peste care comportarea polimerilor respectiv prezintă caractere fluide purtătoare. Ținînd seama însă de faptul că polimerii liniari amorfii de-a supra-temperaturii de vitritare  $T_g$  se amolă, fiind capabili de curgere la fel ca și polimerii semicristalini topiți, concluziile privind *curgerea și viscozitatea topiturilor* pot fi extinse la nivelul tuturor materialelor polimerice, aflate în stări similare fluidelor viscoelastice.

Curgerea topiturii de polimer nu are un caracter pur viscos. Raspunsul materialelor aflate într-o asemenea stare, la o tensiune impusă, reunește caractere atât viscoase, cît și elastice, cînd masa moleculară de păsche o anumită valoare, practic, ca vine totuși convenabilă separarea proprietăților viscoase de cele elastice în studiul reologia topiturilor. Acest lucru este posibil atât teoretic, cît și experimental, cînd în ceea ce urmează, se va ține seama în-deosebit de *atributele viscoase ale curgerii topiturilor de polimeri*: se impun însă unele considerații asupra celor două tipuri de metode experimentale, care vor analiza consecutiv proprietățile lor elastice și viscoase.

În primul rând este definitoriu, ca parametru fundamental, *viscozitatea* a topiturilor de polimer, care joacă un rol important în procesele de producție și de prelucrare a polimerilor. Cunoașterea acestui parametru prezintă o importanță deosebită în tehnologia polimerică prin natura sa moleculară.

Studiul cinematic al viscozității topiturilor vizează, pe de o parte, metodele experimentale de măsurare ale acesteia, iar pe de altă, stabilirea interdependențelor cu variabile remarcabile ca: temperatura, presiunea, viteza de deformare, masa moleculară și structura polimerului.

Viscozitatea topiturilor de polimeri, indisolubil legată de structura lor moleculară prezintă o serie de dependențe în care intervin parțial și alte atribute distribuției maselor moleculare, ramificării și structurii chimice. Cunoașterea și explicarea modului în care acești parametri influențează viscozitatea polimerilor în stare topită oferă un mijloc eficient de caracterizare a structurii polimerilor.

O expresie mai generală pentru un fluid nenevtonian, și care se reduce la ecuația (421) în cazul newtonian, a fost obținută de către Rabinowitsch [Sol. Krieger și Maron, '87]:

$$\dot{\gamma}_{rp} = 3/4 \dot{\gamma}_p + 1/4 \dot{\gamma}_p (d \log \dot{\gamma}_p / d \log \tau_{rp}) \quad (422)$$

unde  $\dot{\gamma}_{rp}$  este viteza „reală” de forfecare lângă perete, iar  $\tau_{rp}$  — tensiunea „reală” de forfecare lângă perete.

Introducând noțiunea de *indice al comportării la curgere* sau *indice de curgere*,  $n$ , ca o măsură a deviației unei topituri de polimer de la comportarea newtoniană, și exprimat prin relația

$$n = \frac{d \log \dot{\gamma}}{d \log \tau} \quad (423)$$

se observă că acesta corespunde inversei cantității dintre paranteze în ecuația (422). În acest caz, ecuația (422) poate fi transcrisă sub forma

$$\tau_{rp} = \left( \frac{3n + 1}{4n} \right) \cdot \dot{\gamma}_p \quad (424)$$

Cantitatea  $\frac{3n + 1}{4n}$  reprezintă așa-numita *corecție a lui Rabinowitsch* pentru comportarea nenevtoniană (ca fiind egală cu unitatea în cazul fluidelor newtoniene, când  $n = 1$ ).

Dintre reometrele de extrudare capilară de frecventă utilitate se disting: *reometrul de extrudare capilară MCER* [88], reprezentat în figura 107 și *reometrul cu ghidare pe bază de gaz CIL* [89].

Reometrul MCER constă, în principal, dintr-un rezervor cilindric terminat la partea inferioară cu un tub capilar. Polimerul în stare topită din rezervor este ghidat prin capilar, la o serie de viteze fixe, cu ajutorul unui plonjor cuplat la partea superioară cu un instrument de testare universal (*Instron Universal Tester*) — vitezele fixate și diametrele capilarelor concurează la determinarea vitezei de forfecare, conform ecuației (421). Forțele corespunzătoare diverselor căderi de presiune prin capilar, la diferite viteze, se măsoară cu ajutorul unei celule de încărcare prin compresune; tensiunea d forfecare se calculează după formula (420).

Reometrul CIL constă de asemenea dintr-un rezervor cilindric și dintr-un capilar; în acest caz însă, polimerul este împins în capilar cu ajutorul unui gaz sub diferite presiuni.

În general, aceste instrumente sînt folosite în domeniul vitezelor de forfecare mijlocii și mari ( $0,1 - 10^4 s^{-1}$ ). Pentru viteze de forfecare mai mici, cel puțin în cazul topiturilor de polimeri de viscozitate ridicată, se folosesc dispozitive rotaționale.

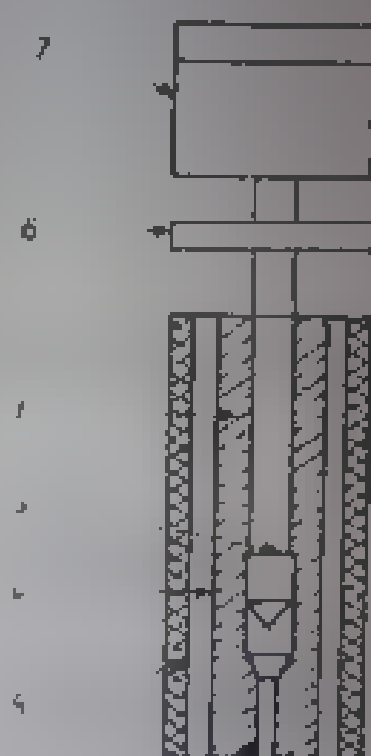


Fig. 107. Schiță de principiu a reometrului de extrudare capilară: 1 — rezervor cilindric; 2 — capilar; 3 — plonjor; 4 — mantă de termostatare; 5 — încălzitor electric; 6 — instrument de testare; 7 — celulă de încărcare prin compresune.

forfecare, pentru un fluid newtonian, la o distanță radială  $r$  ( $R_0 < r < R_1$ ), se exprimă prin ecuația:

$$\tau_r = (2\omega/r^2) \cdot R_0^2 \cdot R_1^2 / (R_1^2 - R_0^2), \quad (427)$$

unde  $\omega$  este viteza unghiulară a elementului de ghidare.

Trebuie menționat că există și unele dezavantaje care limitează folosirea acestui tip de aparat în cazul topiturilor viscoase de polimeri. Dintre acestea, cea mai restrictivă este dificultatea legată de calculul corect al vitezei de forfecare, cauzată chiar de variația acesteia în spațiul dintre cei doi cilindri. Cel mai mare dezavantaj îl constituie însă tendința fluidului de a iesi în afara spațiului melar dintre cei doi cilindri, atunci când vitezele de forfecare sînt relativ mari; acest fenomen, cunoscut sub numele de *efect Weissenberg* este o consecință a generării unor tensiuni normale în fluid.

Un exemplu de realizare practică a aparatului de tip con-placă îl constituie reogoniometrul Weissenberg [90, 91]. În acest caz, proba este plasată în spațiul dintre suprafața conică în rotație și placă orizontală fixă. Unghiul mic al conului ( $\alpha \leq 4^\circ$ ) se definește ca unghiul exclus, sau unghiul dintre suprafața conică și suprafața plană a plăcii de bază. În configurația reogoniometrului Weissenberg, placa de bază (sub forma unui trunchi de con) este antrenată cu diferite viteze de rotație constante. Se presupune că nu există alunecare între polimer și suprafețele instrumentului. Tensiunea de forfecare în probă, la o anumită viteză de deformare, este dată de ecuația:

$$\tau = 3M/2\pi R^3, \quad (428)$$

unde  $R$  este raza conului, iar  $M$  — cuplul de torsune provocat de rezistența viscoasă pe care proba o opune mișcării plăcii de bază.

Ca o consecință a creșterii spațiului inelar dintre con și placă, propriu configurației con-placă viteza de forfecare devine constantă pe întreaga probă, fiind dată (pentru unghiul conului mic) la fiecare viteză  $\omega$  de relația:

$$\gamma = \omega \alpha \quad (429)$$

Invarianta vitezei de forfecare pe întreaga probă constituie avantajul principal al reometrelor de tip con-placă.

### 10.3 Proprietăți reonomice relevate în studiul experimental al topiturilor de polimeri

Rolul important pe care îl are viscozitatea topiturilor de polimeri în producerea și prelucrarea materialelor polimerice explică acumularea unei mari cantități de date experimentale, referitoare la diverse tipuri de polimeri. Astfel, în literatura de profil sînt cuprinse ample și interesante informații privind topiturile unor polimeri, ca polistirenul, cauciucul nevulcanizat, polizobutilena, sau polaitilena. De asemenea, sînt bine ilustrate în sursele de specialitate comportările, din acest punct de vedere, ale nylonului de diverse specii, ale esterilor poliacrilici, policlorurii de vinil etc.

Un interes deosebit s-a pus asupra rezultatelor experimentale privind dependența viscozității topiturilor de particularitățile structural-conformaționale, în anumite condiții de temperatură și de presiune. Este important de arătat, din acest punct de vedere practic, că aspectul fizic al unui polimer de extrudare depinde

unor observații empirice, se poate presupune că lărgirea distribuției după masele moleculare duce la o creștere a „sensibilității” la forfecare [93], cu alte cuvinte, pentru o viteză de forfecare dată, cu cât distribuția este mai largă, cu atât comportarea va avea un caracter mai pronunțat nenevtonian, iar indicele de curgere  $n$  va fi mai mic.

Discuția referitoare la dependența viscozității de lungimea de lanț, în domeniul curgerii nenevtoniene, poate fi extinsă prin determinarea pantelor curbelor  $\log \eta \cdot f(\log Z_w)$  la diferite viteze de forfecare și prin studiarea influenței vitezei de forfecare asupra lungunii critice de lanț. Cele trei tipuri de comportare pendinte de masa moleculară, așa cum au fost postulate pe baza datelor experimentale, pentru diferite sisteme polimerice, sînt reprezentate în figura 110.

Tipul I de comportare remarcat inițial de Bagley și West, și apoi de Porter și Johnson '94, consideră drept efect net al creșterii vitezei de forfecare în regiunea curgerii nenevtoniene reducerea pantei curbei  $\log \eta = f(\log M)$ , pentru valori  $M > M_c$  (fig. 110-I).

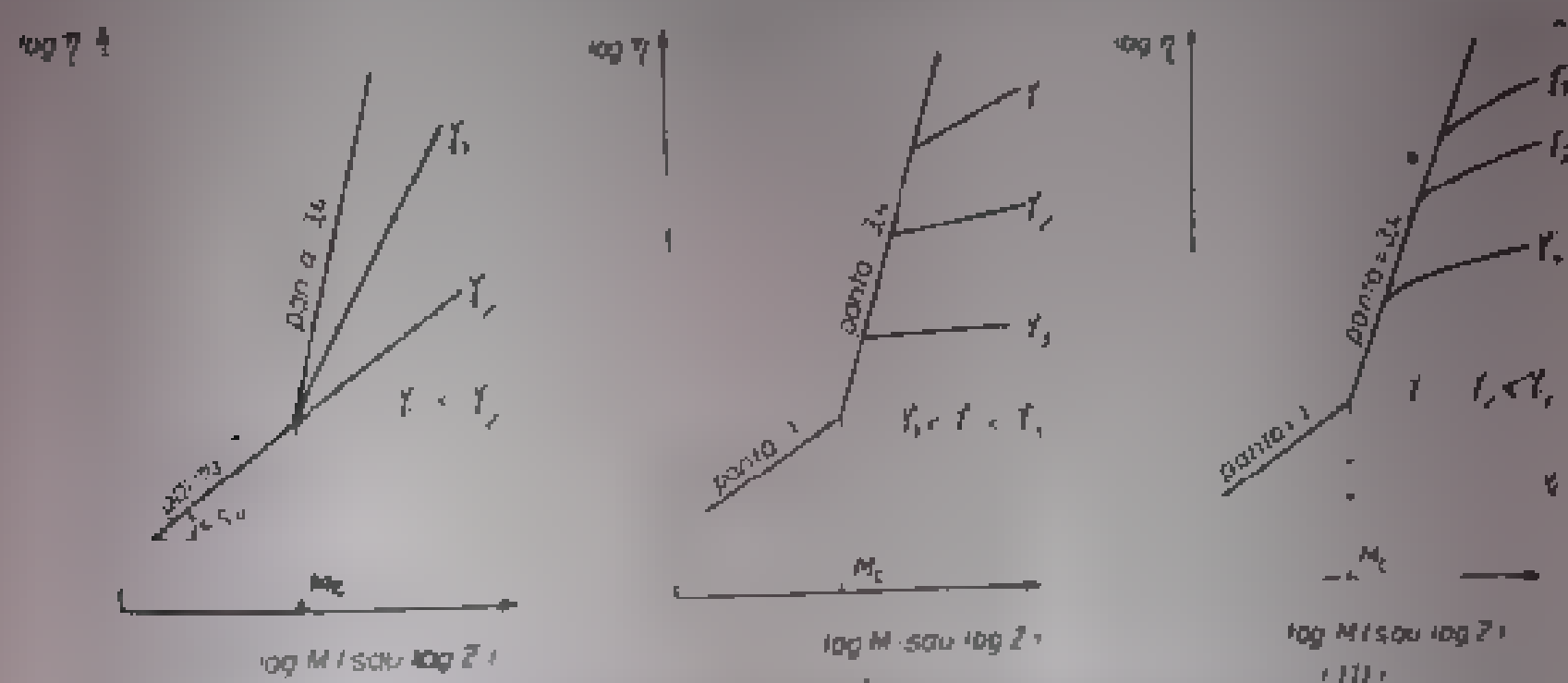


Fig. 110. Dependința viscozității de masa moleculară și de viteza de forfecare pentru diferite sisteme polimerice: I) tipul I; II) tipul II; III) tipul III.

În tipul I de comportare propus de Schreiber Bagley și West [95] redat în figura 110-II viteza de forfecare corespunzătoare curgerii nenevtoniene scade odată cu creșterea masei moleculare, conform datelor empirice remarcate mai înainte. Ca și tipul I, tipul II indică o descreștere a pantei curbelor  $\log \eta = f(\log M)$ , pe măsură ce viteza de forfecare crește, în domeniul nenevtonian.

Rent, Collins și Bauer '96, reexaminând o parte din aceste date, au propus tipul III de comportare, indicat în figura 110-III, care reține, în principal, trăsăturile esențiale ale modelului propus de Schreiber și colaboratori, punându-l însă în acord cu o serie de rezultate experimentale menționate de Porter și Johnson.

Din această sumară discuție se poate trage concluzia că în ansamblu, modelul în care viscozitatea topiturii de polimeri evoluează de la forma newtoniană la cea nenevtoniană ca funcție de masa moleculară și de întrepătrunderea macrolanțurilor, nu este încă suficient aprofundat.

$$\log \sigma_T = \log \eta/\eta_0 = \frac{-8,86 \cdot (T - T_0)}{(101,6 + T - T_0)}, \quad (435)$$

1. Aplicabilă într-un interval de temperatură de aproximativ  $T_0 \pm 50^\circ$ . S-a mai stabilit astfel că în limitele largi ale determinării temperaturii de vîsciere  $T_0$ ,  $T_0 = T_g + 50^\circ$ ; ca urmare, ecuația (435) poate fi exprimată în funcție de proprietățile de lazi ale materialului ( $T_g$ ) sub forma

$$\log \eta/(\eta)_{T_g} = \frac{-17,44 \cdot (T - T_g)}{(51,6 + T - T_g)}, \quad (436)$$

aplicabilă într-un domeniu de temperaturi cuprinsese aproximativ între  $T_g$  și  $T_g + 100^\circ$ ; în această ecuație,  $(\eta)_{T_g}$  este vîscozitatea lichidului la  $T_g$ .

Valorile temperaturii  $T_g$  au fost tabelate pentru un mare număr de polimeri [92].



- [29] E. T. Severs. *Rheology of Polymers*. Reinhold Publish Corporation, New York, 1962.
- [30] E. Kraemer, F. van Natta, J. Phys. Chem., 36, 3173, 1932.
- [31] I. C. Petrea, L. M. Ionescu, C. Stănescu. *Fizica polimerilor. Relații între structură și proprietăți*. Lucrări de laborator (I), Centrul de multiplicare a Universității din București, 1972.
- [32] F. W. Billmeyer, Jr. *Textbook of Polymer Science*. Intersci. Publish, New York, 1962.
- [33] J. B. Kinsinger. *Viscometry*. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 14.
- [34] R. M. Eigner. *The Native, Denatured and Renatured States of Desoxyribonucleic Acids*. Thesis, Harvard, 1956.
- [35] P. Gramain, R. Libeyere. J. App. Polymer Sci., 14, 383, 1970.
- [36] M. Solomon. *Viscosimetrija și elemente de teorie viscozității lichidului chimic*, București, 1958.
- [37] H. Mark, *Der feste Körper*, S. 103, Leipzig, 1938.
- [38] S. R. Raikov, S. A. Pavlova, I. I. Iverdonobova. *Metodi opredelenia molekularnogo vesov i polidispersnosti visokomolekularnykh soedinenii*. Izd-vo Akad. Nauk S.S.S.R., Moskva, 1963.
- [39] P. J. Flory. J. Chem. Phys., 12, 425, 1944.
- [40] I. C. Petrea. *Structura polimerilor*, E.D.P., București, 1971.
- [41] V. K. Tsvetkov, V. E. Eskin, S. I. Frenkel. *Struktura makromolekul v rastvorakh*. Izd-vo Nauka, Moskva, 1964.
- [42] A. Rudin, H. K. Johnston. J. Polym. Sci. B, Polymer Letters, 1, vol. 9, 55, 1971.
- [43] M. Huggins. J. Am. Chem., 64, 2710, 1942.
- [44] S. A. Glikman. *Vvedenie v fizicheskuyu himiyu visokopolimernykh*. Izd-vo Saratovskogo Universiteta, 1956.
- [45] E. Birich, J. Riseman. J. Polym. Sci. 4, 41, 1941.
- [46] A. Peterlin. *Viscosität*, Cap. V in *Atlas der Statist. Der Makromolekul in Lösungen*, Springer Verlag, Berlin-Göttingen, p. 280, 1951.
- [47] H. Morawetz. *Macromolecules in Solution*. Intersci. Publish., New York, London, Sydney, 1966.
- [48] H. Morawetz. *Industrie chimique belge*, Vol. 19, 607, 1954.
- [49] J. M. van der Hulst. *Non-perturbative Light Scattering Data*. In: *Light Scattering from Polymer Solutions*, Ed. by M. Magat, Academic Press, London and New York, 1972.
- [50] C. Benoit, G. Weill, H. Benoit. *Journal de chimie physique*, p. 540, 1958.
- [51] H. Benoit, C. Picot. *Pure and Applied Chemistry*, 12, 545, 1966.
- [52] J. P. Cotton. *Application de la diffusion des neutrons aux petits angles à l'étude des polymères*. Cap. V in *Introduction à la spectrométrie neutronique*. Cours donné à l'U.N.C. - Saclay, Septembre-Octobre, 1974.
- [53] H. Benoit, D. Decker, J. S. Higgins, C. Picot, J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, R. Ober. *Nature Phys. Sci.*, vol. 245, 140, 13, 1973.
- [54] M. Daoud, J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, C. Sarma, H. Benoit, R. Duplessix, C. Picot, P. G. de Gennes. *Macromolecules*, 8, 804, 1975.
- [55] J. P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, J. de Cloizeaux. *Macromolecules*, 7, 863, 1974.
- [56] L. M. Ionescu. *Etude conformationnelle des copolymères bitypés polystyrène-polyisoprène par diffusion des neutrons aux petits angles*. Tech. Université L. Pasteur - Strasbourg, 1976.
- [57] P. J. Flory. *Journ. Chem. Phys.*, 17, 303, 1949; T. G. Fox, Jr., P. J. Flory. *Journ. Phys. Chem.*, 43, 177, 1949.

Lei 10.80

EDITURA DIDACTICA ȘI PEDAGOGICA  
BUCUREȘTI — 1981



- 58 P J Flory *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. Intersci. Publish., New York - London - Sydney - Toronto 1969
- [59] D McIntyre A Wims I C Williams, L Mandelkern. *Journ. Phys. Chem.*, **66**, 1932, 1962
- [60] G. C. Berry *Journ Chem Phys.*, **46**, 1338, 1967
- [61] G. W. Pyun, M F xman *Journ Chem Phys.*, **44**, 217, 1966
- [62] A. A. Tager. *Rheol Acta*, **13**, 323, 1974
- [63] W. R. Krigbaum. *J. Polym. Sci.*, **28**, 213, 1958
- [64] T Alfrey Jr, A I Goldberg, J A Price. *J Colloid Sci.*, vol 5, 251 1950
- [65] S. R. Palit, P. Colombo, H. F. Mark. *J Polym Sci*, **6**, nr. 3 25 1951
- [66] G. Delmas, D. Patterson. *Polymer*, **7**, 513, 1966
- [67] M Girolamo, J R Urwin *Eur Polym J.*, **7**, 693, 1971
- [68] A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit. *Polymer*, **13**, 27, 1972
- [69] M Girolamo, J R Urwin *Aust J Chem.*, **24**, 779 1971
- [70] A Dondos, D. Froelich, P Rempp, H Benoit. *Journal de chimie physique*, **54**, nr. 6, 1012, 1967.
- [71] R. M. Fuoss. *Faraday Society Discussions*, **11**, 125, 1951.
- [72] R. M. Fuoss, U. P. Strauss. *J. Polymer. Sci.*, **3**, 897, 1949.
- [73] R. M. Fuoss, U. P. Strauss. *Annals N. Y. Acad. Sci.*, **51**, 836, 1949.
- [74] H Laederman *Elastic and Creep Properties of Fibrous Materials and Other High Polymers*. The Textile Foundation, Washington D. C., 1943.
- [75] C Zener *Elasticity and Anelasticity of Metals*. University of Chicago Press, 1948
- [76] S A Rice, J G Kirkwood. *J Chem Phys.*, **31**, 901, 1959
- [77] J D. Ferry *Viscoelastic Properties of Polymers*. Ed 2, John Wiley & Sons Inc., New York, 1970
- [78] B. Gross. *Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity*. 1957.
- [79] E. Wiechert *Wied Ann. Physik*, **50**, 335, 546, 1893.
- [80] R Sips. *J Polymer Sci.*, **69**, 1950.
- [81] W. Kuha. *Z. Physik. Chem.*, **B 41**, 1 1939.
- [82] W Voigt *Abhandl. Akad. Wiss. Göttingen*, **36**, 1869
- [83] A. P. Alexandrov, Yu S Lazurkin. *J. T. F.*, **9**, 1249, 1939
- [84] A. V. Tobolsky, J R McLoughlin, *J Polym. Sci.*, **8**, 543, 1952.
- [85] A. V. Tobolsky, E. Catsiff. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4204, 1952; A. V. Tobolsky. *Rubb. Chem. Technol.*, **30**, 437, 1957
- [86] B. Rabinowitsch. *Z. Physik. Chem.*, **145 A**, 1, 1929.
- [87] I M Krieger, S H Maron. *J Appl Phys.*, **23**, 147, 1952
- [88] E H. Merz, R E Colwell. *ASTM Bull.*, **232**, 63, 1958
- [89] J. J. Benbow, P. Lamb. *SPE Trans.*, **3**, 7, 1963.
- [90] K Weissenberg. *Proc Intern Cong. Rheol.*, **1**, 1948, North Holland Publishing Co., p 114, 1949.
- [91] W. F O Pollett, A H. Cross. *J Sci Instr.*, **27**, 209, 1950.
- [92] T G. Fox, S. Gratch, S. Loshaek. In *Rheology, Theory and Applications*, Edit F. R. Eirich, vol I, Academic Press, New York, 1956, cap. 12.
- [93] D. R. Mills, G. E. Moore, D. W. Pugh. *SPE Trans.*, **1**, 40, 1961.
- [94] E B. Bagley, D. C. West. *J. Appl. Phys.*, **29**, 1511, 1958.
- [95] H. P. Schreiber, E B. Bagley, D. C. West, *Polymer*, **4**, 355, 1963.
- [96] E. A. Collins, W. H. Bauer. *Trans. Soc. Rheol.*, **9** (2), 1, 1965.
- [97] A B. Bastul, H V Belcher. *J. Appl. Phys.*, **24**, 696, 1953.
- [98] M. L. Williams. *J. Phys. Chem.*, **59**, 95, 1955.
- [99] M L. Williams, R F Landel, J. D. Ferry. *J Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701, 1955.

## Bibliografie

- [1] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Ed. 2, cap. 4. John Wiley & Sons, New York, 1956.
- [2] T. Alfrey, Jr. *Mechanical Behavior of High Polymers*. Inter. Sci. Publisher, New York, 1948.
- [3] A. V. Tobolsky. *Properties and Structure of Polymers*. John Wiley and Sons, New York, 1960.
- [4] R. Buvet. *Théorie de la viscoélasticité linéaire*. Cap. IV în *Chimie macromoléculaire*, vol. I, coordonată de G. Champetier, Edit. Hermann, Paris, 1970.
- [5] E. C. Bingham. *Fluidity and Plasticity*. New York, 1922.
- [6] R. S. Lenk. *Plastics Rheology*. MacLaren, London, 1968.
- [7] R. Houwink. *Elasticity, Plasticity and the Structure of Matter*. London, 1937.
- [8] A. Jager. *Physical Chemistry of Polymers*. Mir Publisher, Moscow, 1972.
- [9] I. Ionescu, I. C. Petrea. *Bul. Univ. din Braşov, C*, vol. XVI, 13, 1974.
- [10] H. Freundlich. *Thixotropy*. Paris, 1935.
- [11] J. C. Maxwell. *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, 167, 52, 1867; *Scientific Papers*, 2, 26. Cambridge University Press, 1890.
- [12] T. Alfrey, Jr., E. E. Guillet. *Dynamics of Viscoelastic Behavior*. Cap. 1, Edit. R. Fieschi, vol. I, 1956.
- [13] A. V. Tobolsky. *Stress Relaxation of the Viscoelastic Properties of Polymers*. Cap. 2, edit. R. Fieschi, vol. II, 1958.
- [14] H. Eyring. *J. Chem. Phys.*, 4, 283, 1936.
- [15] Ia. I. Frenkel. *Kinetičeskaja teorija jidkosti*. Izd. so Akad. Nauk SSSR, 1945.
- [16] A. I. Baciński. *Untersuchungen über die innere Reibung der Flüssigkeiten*. Part. 1, Z. f. Phys. Chem., 84, 643, 1913; *Die Geset. der Viscosität der Flüssigkeiten*, Phys. Zs. 14, 1153, 1912.
- [17] M. I. Huggins. *J. Phys. Chem.*, 46, 151, 1942; *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 41, 1, 1942; *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 1712, 1942.
- [18] P. J. Flory. *J. Chem. Phys.*, 10, 51, 1942.
- [19] P. J. Flory, W. K. Krigbaum. *J. Chem. Phys.*, 17, 1347, 1949.
- [20] P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- [21] I. C. Petrea. *Termodinamica statistică a macromoleculor*. I. D. P., 1953.
- [22] S. E. Bresler, B. L. Erusalimski. *Fizika i himia makromolekul*. Moskva, 1965.
- [23] I. Prigogine. *The Molecular Theory of Solutions*. North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1957.
- [24] E. Fermi. *Termodinamica*. Edit. ştiinţifică, Bucureşti, 1969.
- [25] I. Prigogine, E. Defay. *Thermodynamique chimique*. Paris, Dunod, 1950.
- [26] C. Strazielle, H. Benoit. *Macromolecules*, 8, 203, 1975.
- [27] P. J. Flory, T. G. Fox. *J. Polym. Sci.*, 5, 745, 1950.
- [28] R. H. Zimm, W. A. Stockmayer. *Fixman*. *J. Chem. Phys.*, 21, 1716, 1953.

### 10.3.2. Dependența de temperatură

Numeroase fapte experimentale demonstrează că viscozitatea marelui polimerilor în stare topită, la temperaturi mult mai înalte decât temperatura lor de tranziție în stare vitreoasă, depinde exponențial de temperatura absolută, după o ecuație de tipul celui stabilit de către Arrhenius (312). Astfel energia de activare a curgerii viscoase  $E_a$ , cât și funcția  $A$  de vitează  $\dot{\gamma}$  au intervenit într-o asemenea relație, comportă determinări experimentale pentru fiecare sistem polimer investigat. Mărimile  $E_a$  și  $A$  diferă de la un polimer la altul, iar  $A$  depinde fie de viteza de forfecare, fie de tensiunea de forfecare. Se arată [97] că în domeniul curgerii newtoniene, energia de activare corespunzătoare, la tensiune constantă

$$(E)_\tau = R \left[ \partial \ln \eta / \partial (1/T) \right]_\tau$$

diferă de energia de activare a curgerii la viteză de forfecare constantă

$$(E)_{\dot{\gamma}} = R \left[ \partial \ln \eta / \partial (1/T) \right]_{\dot{\gamma}}$$

Astfel, pentru viscozitatea newtoniană,

$$(E)_\tau = (E)_{\dot{\gamma}} \quad (32)$$

pe cînd în cazul viscozității newtoniene,

$$(E)_\tau > (E)_{\dot{\gamma}} \quad (33)$$

Energia de activare corespunzătoare viscozității newtoniene limită crește treptat cu creșterea masei moleculare, devenind constantă în domeniul general al maselor moleculare, sau al lungimilor de lanț critice. În domeniul newtonian,  $(E)_\tau$  scade rapid la creșterea vitezei, sau a tensiunii de forfecare, în timp ce  $(E)_{\dot{\gamma}}$  rămîne constantă, sau scade foarte ușor.

Pentru alți polimeri, în particular, pentru cei amorfii, măsurătorile de viscozitate  $\eta(T)$  efectuate în apropierea temperaturii de vitrifiere evidențiază o variație a energiei de activare  $E_a$ , chiar și într-un domeniu îngust de temperatură. Pentru astfel de sisteme, ecuația (312) se dovedește a fi neadecvată descrierii dependentei viscozitate-temperatură. Folosind variabilele reduse pentru raportul viscozităților corespunzătoare temperaturii  $T$  și respectiv, unei temperaturi de referință  $T_0$ , Williams [98] și Williams, Landel și Ferry [99] au aratat că la o temperatură de referință judicios aleasă, datele de viscozitate redusă pentru mulți polimeri, sau soluții polimerice și alte sisteme de formare pot fi exprimate în baza ecuației universale valabile:

$$a_T = \eta(T)/\eta(T_0) = \rho(T_0)/\rho(T) \cdot p \approx \exp \left[ \frac{U}{R(T - T_0)} \right] \quad (43)$$

care definește variabila redusă  $a_T$  și în care  $\eta$ ,  $\rho$ ,  $\eta$  și  $p$  sînt viscozitatea și densitatea corespunzătoare temperaturii  $T$  și respectiv, temperaturii de referință  $T_0$ . În aceste condiții, ecuația WLF se poate exprima sub forma:

Lei 1080

EDITURA DIDACTICA ȘI PEDAGOGICĂ  
BUCUREȘTI - 1981



REOLOGIE

FIZICA ELASTICITĂȚII

- [53] P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Intersci. Publish., New York  
London-Sydney-Toronto 1959
- [54] D. McIntyre, A. Weiss, J. C. Williams, L. Mandelkern, *Journ. Phys. Chem.*, **66**, 102, 1962
- [55] G. C. Berry, *Journ. Chem. Phys.*, **46**, 1338, 1967
- [56] G. W. Pynn, M. Fixman, *Journ. Chem. Phys.*, **44**, 2107, 1966
- [57] A. A. Tager, *Rheol. Acta*, **13**, 323, 1974
- [58] W. R. Krigbaum, *J. Polym. Sci.*, **28**, 213, 1958
- [59] I. Alfrey Jr., A. L. Goldberg, J. A. Price, *J. Colloid Sci.*, vol. **6**, 251, 1950
- [60] S. R. Palit, F. Colombo, H. F. Mark, *J. Polym. Sci. A*, **3**, 295, 1965
- [61] G. Delmas, D. Patterson, *Polymer*, **7**, 513, 1966
- [62] M. Girolamo, J. R. Urwin, *Eur. Polym. J.*, **7**, 693, 1971
- [63] A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit, *Polymer*, **13**, 97, 1972
- [64] M. Girolamo, J. R. Urwin, *Aust. J. Chem.*, **24**, 729, 1971
- [65] A. Dondos, D. Froelich, P. Rempp, H. Benoit, *Journal de chimie physique*, **54**, nr. 6, 1012, 1967
- [66] R. M. Fuoss, *Faraday Society Discussions*, **11**, 125, 1951
- [67] R. M. Fuoss, U. P. Strauss, *J. Polymer. Sci.*, **8**, 897, 1949
- [68] R. M. Fuoss, U. P. Strauss, *Annals N. Y. Acad. Sci.*, **51**, 836, 1949
- [69] H. Laederman, *Elastic and Creep Properties of Plastics and Other High Polymers*, The Textile Foundation, Washington D. C., 1943
- [70] G. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago Press, 1948
- [71] S. A. Rice, J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **51**, 901, 1969
- [72] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Ed. 2, John Wiley & Sons Inc., New York, 1970
- [73] B. Gross, *Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity*, 1950
- [74] E. Wiechert, *Wied. Ann. Physik*, **50**, 335, 546, 1893
- [75] R. Sips, *J. Polymer Sci.*, **69**, 1950
- [76] W. Kuhn, *Z. Physik. Chem.*, **B42**, 1, 1939
- [77] W. Voigt, *Abhandl. Akad. Wiss., Göttingen*, **36**, 1899
- [78] A. P. Alexandrov, Yu. S. Lazurkin, *J. T. F.*, **9**, 1249, 1939
- [79] A. V. Tobolsky, J. R. McLoughlin, *J. Polym. Sci.*, **8**, 543, 1952
- [80] A. V. Tobolsky, E. Catsiff, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4204, 1952; A. V. Tobolsky, *Rubb. Chem. Technol.*, **30**, 437, 1957
- [81] B. Rabinowitsch, *Z. Physik. Chem.*, **145 A**, 1, 1929
- [82] I. M. Krieger, S. H. Maron, *J. Appl. Phys.*, **23**, 147, 1952
- [83] E. H. Merz, R. E. Colwell, *ASTM Bull.*, **232**, 63, 1958
- [84] J. J. Bechaw, P. Lamb, *SPE Trans.*, **3**, 7, 1963
- [85] K. Weissenberg, *Proc. Intern. Cong. Rheol.*, **1**, 1948, North Holland Publishing Co., p. 114, 1949
- [86] W. F. O. Pollett, A. H. Cross, *J. Sci. Instr.*, **27**, 209, 1950
- [87] T. G. Fox, S. Gratch, S. Loshaek, In: *Rheology. Theory and Applications*, Edit. F. R. Eirich, vol. 1, Academic Press, New York, 1956, cap. 12
- [88] D. R. Mills, G. E. Moore, D. W. Pugh, *SPE Trans.*, **1**, 40, 1961
- [89] E. B. Bagley, D. C. West, *J. Appl. Phys.*, **29**, 1511, 1958
- [90] H. F. Schreiber, E. B. Bagley, D. C. West, *Polymer*, **4**, 355, 1963
- [91] E. A. Collins, W. H. Bauer, *Trans. Soc. Rheol.*, **9** (2), 1, 1965
- [92] A. B. Bestul, H. V. Helcher, *J. Appl. Phys.*, **24**, 696, 1953
- [93] M. L. Williams, *J. Phys. Chem.*, **59**, 95, 1955
- [94] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701, 1955



## Bibliografie

- [1] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Ed. 2, cap. 4, John Wiley & Sons, New York, 1956.
- [2] T. Alfrey, Jr. *Mechanical Behavior of High Polymers*. Inter Sci. Publish., New York, 1948.
- [3] A. V. Tobolsky. *Properties and Structure of Polymers*. John Wiley and Sons, New York, 1960.
- [4] R. Buvet. *Théorie de la viscoélasticité linéaire*. Cap. IV in *Chimie macromoléculaire*, vol. 4, coordonată de G. Champetier. E.J. Hermann, Paris, 1970.
- [5] E. C. Bingham. *Fluidity and Plasticity*. New York, 1922.
- [6] R. S. Lenk. *Plastics Rheology*. Macmillan, London, 1968.
- [7] R. Haugwink. *Elasticity, Plasticity and the Structure of Matter*. London, 1972.
- [8] A. I. Lager. *Physical Chemistry of Polymers*. Mir Publish., Moscow, 1972.
- [9] L. Ionescu, I. C. Petrea. *Bul. Univ. din Braşov*, 6, vol. XVI, 133, 1974.
- [10] H. Freundlich. *Thixotropy*. Paris, 1935.
- [11] J. C. Maxwell. *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, 167, 52, 1867; *Scientific Papers*, 2, 26, Cambridge University Press, 1890.
- [12] T. Alfrey, Jr., E. E. Guinée. *Dynamics of Viscoelastic Behavior*. Cap. 11 edit. F. R. Eirich, vol. I, 1956.
- [13] A. V. Tobolsky. *Stress Relaxation of the Viscoelastic Properties of Polymers*. Cap. 2, edit. F. R. Eirich, vol. II, 1958.
- [14] H. Lving. *J. Chem. Phys.* 4, 283, 1936.
- [15] L. I. Frenkel. *Kinicheskaya teoriya tekuchestva*. Izd. Akad. Nauk S.S.S.R., 1945.
- [16] A. I. Baccinski. *Untersuchungen über die innere Reibung der Flüssigkeiten*. Part I. *Zs. f. Phys. Chem.*, 84, 643, 1913; *Das Gesetz der Viscosität der Flüssigkeiten*, *Phys. Zs.*, 13, 1157, 1912.
- [17] M. I. Huggins. *J. Phys. Chem.*, 46, 151, 1942; *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 41, 1, 1942; *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 1712, 1942.
- [18] P. J. Flory. *J. Chem. Phys.* 10, 51, 1942.
- [19] P. J. Flory, W. R. Krigbaum. *J. Chem. Phys.*, 17, 1347, 1949.
- [20] P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- [21] I. C. Petrea. *Termodinamica statistică a macromoleculilor*. I. D. P., 1953.
- [22] S. B. Bressler, B. L. Erusalinski. *Fizika i khimija makromolekul*. Moskva, 1965.
- [23] I. Prigogine. *The Molecular Theory of Solutions*. North Holland Publish. Company, Amsterdam, 1957.
- [24] I. Fermi. *Termodinamica*. Lit. ştiinţifică, Bucureşti, 1969.
- [25] I. Prigogine, I. Defay. *Thermodynamique chimique*. Paris, Dunod, 1959.
- [26] C. Strazielle, H. Benoit. *Macromolecules*, 8, 203, 1975.
- [27] P. J. Flory, T. G. Fox. *J. Polym. Sci.*, 5, 745, 1950.
- [28] B. H. Zimm, W. A. Stockmayer, I. Fixman. *J. Chem. Phys.*, 21, 1716, 1953.

### 10.3.2. Dependența de temperatură

Numeroase fapte experimentale demonstrează că viscozitatea majorității polimerilor în stare topită la temperaturi mult mai ridicate decât temperatura absolută lor de tranziție în stare vitroasă, depinde exponențial de temperatura absolută, după o ecuație de tipul celei stabilite de către Arrhenius (312). Atunci după o ecuație de tipul celei stabilite de către Arrhenius (312),  $E_a$  este energia de activare a curgerii viscoase  $E_a$ , cât și funcția de tranziție  $f$  intervin într-o asemenea relație, compoziția determinării experimentale pentru fiecare sistem polimer investigat. Mărimile  $f$  și  $A$  diferă de la un polimer la altul, iar  $A$  depinde fie de viteza de forfecare, fie de tensiunea de forfecare. Se arată [97] că în domeniul curgerii newtoniene, energia de activare  $E_a$  corespunzătoare, la tensiune constantă

$$(E)_\tau = R \cdot [\partial \ln \eta / \partial (1/T)]$$

diferă de energia de activare a curgerii la viteză de forfecare constantă

$$(E)_{\dot{\gamma}} = R [\partial \ln \eta / \partial (1/T)]$$

Astfel, pentru viscozitatea newtoniană

$$(E)_\tau = (E)_{\dot{\gamma}} \quad (432)$$

pe când în cazul viscozității newtoniene,

$$(E)_\tau > (E)_{\dot{\gamma}} \quad (433)$$

Energia de activare corespunzătoare viscozității newtoniene limită este tratată ca creșterea masei moleculare, devenind constantă în domeniul general al maselor moleculare, sau al lungimilor de lanț critice. În domeniul newtonian,  $(E)_\tau$  scade rapid la creșterea vitezei sau a tensiunii de forfecare, în timp ce  $(E)_\tau$  rămâne constantă, sau scade foarte ușor.

Pentru alți polimeri, în particular pentru cei amorfi, măsurătorile de viscozitate  $\eta(T)$  efectuate în apropierea temperaturii de vitrifiere evidențiază o variație a energiei de activare  $E_a$ , chiar și într-un domeniu îngust de temperatură. Pentru astfel de sisteme, ecuația (312) se dovedește a fi neadecvată descrierii dependenței viscozitate-temperatură. Folosind variabilele reduse pentru raportul viscozităților corespunzătoare temperaturii  $T$  și respectiv unei temperaturi de referință  $T_r$ , Williams [98] și Williams, Landel și Ferry [99] au arătat că la o temperatură de referință judicioasă, datele de viscozitate redusă pentru mulți polimeri, sau soluții polimerice și alte sisteme de formare pot fi exprimate în baza ecuației universale valabile

$$a_T = \eta_r(T_r) / \eta(T) \cdot \rho_r(T_r) / \rho(T) \approx \eta_r(T_r) / \eta(T) \quad (434)$$

care definește variabila redusă  $a_T$  și în care  $\eta_r$  și  $\rho_r$  sunt viscozitatea și densitatea corespunzătoare temperaturii  $T_r$  și respectiv, temperaturii de referință  $T_r$ . În aceste condiții, ecuația WLF se poate exprima sub forma:

atît de proprietățile polymerului, cît și de condițiile extruderii. Această comportare la extrudare, care se pare că își are originea mai degrabă în elasticitatea topiturii decît în viscozitatea ei, joacă un rol important în adaptarea unor rășini anumitor scopuri practice.

### 10.3.1. Dependența viscozității polymerilor în stare topită de masa moleculară

Dependența viscozității newtoniene limită, de masa moleculară, a fost amănunțit investigată în diversele cazuri semnificative a numeroase sisteme polymerice de G. G. Gratch și L. S. Harkins<sup>92</sup>, procedînd la o analiză de ansamblu a rezultatelor diferitelor studii efectuate pînă în anul 1955, au ajuns la concluzia că datele viscosimetrice privind diverși polymeri liniari, cu masele lanțuri mai lungi decît o anumită valoare critică  $Z_c$ , verifică satisfăcător relația empirică

$$\log \eta = 3,4 \cdot \log Z - K, \quad Z_w > Z_c, \quad (430)$$

unde  $Z_w$  reprezintă parametrul lunginii medii masice de lanț, exprimat prin numărul de atomi din catena principală, și proporțional cu  $\langle M_w \rangle$ .  $K$  este o mărime dependentă de temperatură.

Lungimea de lanț  $Z_c$  postulată ca avînd valoare critică pentru lanțurile statistic contorsionate și întrepătrunse, reprezintă un punct similar pe diagramele de tip  $\log \eta = f(\log Z_w)$ . Pentru lungimi de lanț mai mici decît  $Z_c$  se remarcă dependența strînsă a viscozității newtoniene de  $Z_w$ . Rezultatele experimentale confirmă faptul că deasupra lunginii critice de lanț  $Z_c$  (sau  $M_c$ ), relația empirică (430), indicînd o pantă egală cu 3,4 sau 3,5, reușă corect dependența viscozității newtoniene limită (corespunzătoare unei viteze de forfecare nule, a polymerilor liniari, de masa moleculară, sau de lungimea de lanț.

Evoluția viscozității newtoniene limită pentru lungimi de lanț  $Z < Z_c$  este mult mai complicată. Caracterul complex al acestei evoluții decurge primordial din dependența mărimum  $K$  de lungimea de lanț (dependența volumului liber de lungimea lanțului), pentru catenele scurte. S-a stabilit totuși că, în general, viscozitatea newtoniană este proporțională cu masa moleculară, sau cu lungimea de lanț.

Dependența generală a viscozității newtoniene limită de structura moleculară, în cazul polymerilor liniari, este sintetizată în următoarea ecuație.

$$\eta = \frac{N_A}{6} \cdot \left[ \left( \frac{\langle s_0^2 \rangle}{M} \right) \cdot \frac{Z_c}{v} \right] \cdot \left( \frac{Z_w}{Z_c} \right)^\alpha \cdot \xi, \quad (431)$$

unde  $\alpha = 3,4$ , iar  $\xi = f(T)$  pentru  $Z_w > Z_c$ ,  $\alpha = 1,0$  și  $\xi = f(T, Z_w)$  pentru  $Z_w < Z_c$ . În această ecuație  $\langle s_0^2 \rangle$  este raza pătratică medie de rotație (neperturbată),  $v$  reprezintă volumul specific,  $\xi$  constituie un coeficient de frecare pentru atomii din lanț, iar  $Z_w$  exprimă lungimea medie numerică de lanț ( $N_A$  — numărul lui Avogadro).

Studiul dependenței viscozității topiturilor, atît de masa moleculară, cît și de distribuția după masele moleculare, în regiunea curgerii nenewtoniene este mai puțin elaborat. Observații de natură pur empirică au condus la concluzia că pentru un polymer dat, pe măsură ce masa moleculară crește, viteza de forfecare corespunzătoare curgerii nenewtoniene scade. Tot pe baza

### 10.2.2. Metode de rotație

Una dintre metodele de rotație, denumite astfel deoarece presupun forfecarea unei probe între două suprafețe albe în mișcare de rotație una față de alta, este relativ diversificată în construcție. Cele mai răspândite sunt reometrele cu cilindri coaxiali (vezi Fig. 108), și reometrele de tip con-piață (vezi Fig. 109).



Fig. 108. Representarea schematică a reometru-ului cu cilindri coaxiali.

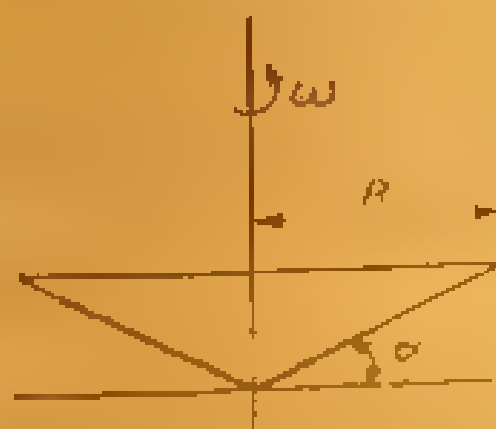


Fig. 109. Elementele constructive ale reometru-ului de tip con-piață.

Dispozitivul cu cilindri coaxiali constă dintr-o cameră cilindrică termostatată, în care se află un al doilea cilindru, astfel încît în spațiul îngust dintre ei să se poată introduce proba de studiu. Rotirea cilindrului exterior se poate efectua cu o serie de viteze constante. În mod obișnuit, cilindrul exterior este elementul imobil, pe cînd cel interior, conectat la un dispozitiv apt să indice și cuplul de rotație, se mișcă controlat. Astfel, în timp ce cilindrul interior este rotit cu o viteză constantă, proba se pune în mișcare, transmițînd cilindrului exterior un cuplu, ca urmare a rezistenței viscoase; acest cuplu este proporțional cu tensiunea de forfecare.

Admițîndu-se că în ga perete nu se produc alunecări, tensiunea de forfecare, la orice distanță pe rază față de axa de rotație, se exprimă prin formula

$$\tau = \frac{M}{2\pi r^2(h - h_0)}; \quad R_0 \leq r \leq R_e \quad (425)$$

unde  $M$  este momentul cuplului de torsiune, considerat constant pentru întreaga masă de formă tubulară a probei dintre cilindri;  $h$  reprezintă înălțimea părții din cilindrul interior cuprins de probă;  $h_0$  constituie un termen de corecție, iar  $R_0$  și  $R_e$  sînt razele cilindrului interior și respectiv, exterior.

Deoarece  $M$  este constant raport la tensiunea de forfecare corectată, toate celelalte două laturi este dat de relația,

$$\frac{\tau_e}{\tau_0} = \frac{R_e^3}{R_0^3} \quad (426)$$

Viteza de forfecare variază pe o linie la o linie, în funcție de caracterul comportării fluidului (de exemplu, newtonian). Viteza de

## 10.2. Reometria topiturilor de polimeri

Majoritatea tehnicilor de măsurare a viscozității topiturilor de polimeri reprezintă adaptări, în diferite forme, ale metodelor viscozimetrice folosite pentru alte substanțe și care au fost prezentate, în parte, în capitolul VIII. Metodele generale cel mai des folosite sînt: *extruderea capilară* și *viscozimetria de rotație*.

### 10.2.1. Tehnici de extrudare capilară

În *reometria extrudată capilară*, substanța de lucru este împinsă dintr-un rezervor în interiorul unui capilar, prin mijlocul unei mîci sau pneumatic. Sistemul este menținut în condiții izoterme cu ajutorul unor tehnici de control electric a temperaturii, sau al unor dispozitive de control, bazat pe circulația apei.

În regim staționar de curgere și în condiții izoterme, forța de rezistență viscoasă, inerentă deplasării coloanei de fluid în capilar, este egală cu forța aplicată determinantă pentru deplasarea coloanei respective în direcția de curgere. Astfel:

$$\tau = r \cdot \Delta P / 2L \quad (419)$$

unde  $r$  și  $L$  sînt respectiv, raza și lungimea coloanei, iar  $\Delta P$  — diferența presiunilor de la capetele capilarului. Se apreciază că tensiunea de forfecare este egală cu zero pe axul capilarului și crește atîngînd o valoare maximă lîngă perete. Această valoare maximă este folosită în general, pentru a caracteriza tensiunea de forfecare în curgerea capilară

$$\tau_0 = R \cdot \Delta P / 2L, \quad (420)$$

$R$  fiind raza capilarului.

Ecuația (420) se aplică atît pentru fluidul newtonian, cît și pentru cel nenewtonian, atît timp cît  $\Delta P$  reprezintă diferența reală dintre presiunile de la capetele capilarului. În reometria capilară proprie topiturilor de polimeri, se ține seama de existența unui curent de curgere la ieșirea în atmosferă, iar presiunea statică de împingere în rezervor se identifică cu  $\Delta P$ . De aceea pentru calculul valorii reale a tensiunii de forfecare lîngă peretele capilarului (în particular, atunci cînd raportul  $R/L$  este mic) trebuie să se țină seama de „efectele de capăt” (terminale), care presupun deformări elastice și viscoase, la intrarea și la ieșirea din capilar.

În curgerea capilară, viteza de forfecare variază, asemenea tensiunii de forfecare, de la zero (pe axa capilarului) pînă la o valoare maximă (lîngă peretele capilarului). Deoarece calculul viscozității necesită tensiuni și deformări de forfecare luate în același punct, se obișnuiește să se calculeze viteza de forfecare lîngă perete. Această mărime depinde totuși de natura distribuției radiale a vitezei, fiind diferită după cum fluidul este newtonian sau nenewtonian. Viteza de deformare lîngă perete, în cazul unui fluid newtonian, este exprimată prin ecuația

$$\dot{\gamma}_D = 4Q/\pi R^3, \quad (421)$$

unde  $Q$  reprezintă debitul (sau viteza de curgere volumică).

Se știe că forțele intermoleculare sînt relativ mici în catena unei hidrocarburî saturate, deși prezența grupelor polare duce la creșterea lor.

Polimerii înalți, caracterizați prin forțe mari de înlănțuire configurațională, în stare amorfă, prezintă valori ridicate ale timpului de relaxare  $t_r$  în cazul diferitelor configurații, în comparație cu polimerii caracterizați de interacțiuni slabe. Marek a relevat tendința de cristalizare a polimerilor atunci cînd au un coeficient de împachetare ridicat; tendința de cristalizare depinde însă și de o serie de factori geometrice.

Printre factorii geometrice care influențează timpul de relaxare  $t_r$  se numără *densitatea și regularitatea structurală*. Densitatea catenelor scade în prezența grupelor rigide ale substituenților mari (de exemplu, fenilul, ligate solidar de catenă. În aceste condiții, scăderea numărului de atomi ce revin unității de lungime din lanț determină o creștere a elasticității de conformație, reprezentată prin funcția  $J(n)$ . În același timp, crește și timpul de relaxare  $t_r$ , în funcția  $t_r(n)$ , întrucît segmentele de lanț, sînd în groapa de potențial, trăgă după ele și grupările substituențe.

Prezența grupelor atomice relativ voluminoase, reglează regularitatea structurii moleculare. Astfel, prezența radicalilor metilici în polistiren imprimă conformației catenei un caracter rectiliniu și, în consecință, lanțurile de polistiren nu se pot împacheta compact ca în cazul absenței substituenților mari. Datorită faptului că unele părți ale catenelor principale sînt menținute de către radicalii laterali la o oarecare distanță unele față de altele, forțele intermoleculare nu se pot echilibra complet și în consecință, polimerul amorf este într-o relativă stare de tensiune. În acest caz, interacțiunea moleculară reală este ceva mai mică decît cea calculată în ipoteza împachetării compacte a moleculelor.

**În concluzie:** structura chimică influențează spectrul viscoelastic al polimerilor amorfi liniari, în primul rînd, prin funcția  $t_r(n)$  și nu prin funcția omogenă  $J(n)$ . Practic, acest fapt permite să se aprecieze, în linii mari, influența structurii chimice asupra temperaturii de vitrifiere  $T_g$ ; se constată că  $T_g$  depinde foarte mult de structura chimică și mai puțin de gradul de polimerizare.

Polimerii simpli de tipul hidrocarburilor alifatice și cauciucul, prezentînd forțe de interacțiune destul de mici, se caracterizează prin valori reduse ale timpului de relaxare  $t_r$  și ale temperaturii de vitrifiere  $T_g$ ; dimpotrivă, prin introducerea unor substituenți apolari, chiar și într-o moleculă polară, se ajunge la reducerea temperaturii de înmuiere, deoarece catenele hidrocarburilor apolare neutralizează acțiunea radicalilor polari; dealtfel, așa se explică rolul de plastifiant sau de lubrifiant al inserțiilor apolare.

Raportul dintre „masele” respective ale fiecărui model, luat separat, trebuie să fie egal cu raportul maselor celor două componente. Alfrey a arătat că acest model de ansamblu poate fi oricând înlocuit cu modelul X, care reprezintă un monomer din fiecare componentă dată (fig. 106).

Așadar, proprietățile viscoelastice ale polimerilor amorfii nu sînt influențate de polidispersia lor, deoarece distribuția timpilor de relaxare  $t_r$  nu depinde de gradul de polimerizare, ci de dimensiunile dimensionale și conformaționale ale segmentelor considerate.

### 9.3.2.3. Influența structurii chimice asupra spectrului viscoelastic

Structura chimică a polimerului, prin stereochimia unităților monomere ale lanțului macromolecular, influențează primordial spectrul viscoelastic. Din acest punct de vedere, se poate spune că dacă s-ar cunoaște cu precizie rolul fiecăreia din factorii menționați pînă aici, în influențarea comportării mecanice a unui polimer, nu ar fi exclusă producerea acestuia ca o serie de proprietăți viscoelastice preconizate.

În teoria moleculară a deformării viscoelastice intervin auxiliarii urmări unor asemenea probleme de natură teoretică, funcțiile  $\mathcal{J}(n, t_r(n))$  și  $\mathcal{J}(t_r)$ :

— funcția  $\mathcal{J}(n)$  descrie elasticitatea omogenă, aferentă schimbărilor de configurație ale diferitelor segmente de lanț, constituite din  $n$  atomi,

funcția  $t_r(n)$  caracterizează dependența timpilor de relaxare a numărului conformational care se produce cu aceleași segmente de macrolanț considerate anterior,

funcția  $\mathcal{J}(t_r)$  descrie întregul spectru viscoelastic fiind o combinație a celor două funcții  $\mathcal{J}(n)$  și  $t_r(n)$ .

În acest sens se observă că influențele exercitate de structura chimică asupra spectrului viscoelastic al unui polimer sînt de două feluri, influențe datorate elasticității interne a catenelor respective și influențe datorate forțelor intermoleculare, cufrențiate la nivelul catenelor.

Dintre influențele din prima categorie se desprind cele datorate existenței unor bariere înalte de potențial, precum și cele care se manifestă ca urmare a prezenței unor elemente de rigiditate în legăturile în jurul cărora se efectuează rotația liberă.

Astfel, se remarcă influența exercitată de *barierele de potențial* asupra spectrului viscoelastic, după cum acestea sînt sau nu în conjunctura legăturilor. Eyring și colaboratorii săi au ajuns la concluzia că barierele de potențial *simetrice* nu introduc deosebiri în ceea ce privește rotația liberă a catenelor respective, deci, în acest caz, repartitia de echilibru a conformațiilor (a distanțelor dintre capetele lanțului etc.) nu depinde de prezența barierelor de potențial. Aceasta înseamnă că funcția  $\mathcal{J}(n)$ , legată de *elasticitatea conformatională*, nu este influențată de o structură chimică caracterizată prin bariere de potențial simetrice; în schimb, bariera de potențial simetrică mărește valoarea funcției  $t_r(n)$ , întrucît ea determină atenuarea efectelor mișcării micro-Browniene a segmentelor.

Barierele de potențial *nesimetrice*, atașate rotațiilor restrictive în jurul legăturilor din cuprinsul unei macromolecule, se manifestă prin mărirea întinderii lanțului față de situația în care aceleași bariere de potențial nesimetrice coexistă cu rotații liberi. Dacă lanțurile polimerice sînt foarte lungi, creșterea distanței dintre extremitățile lor constituie numai o mică parte din lungimea totală a catenei. Creșterea dimensiunilor secțiunii transversale, prin apariția catenelor secundare sau a unor substituenți mari, exercită o influență importantă asupra viscozității soluțiilor de nate de polimeri.



Se observă că temperatura de vitrifiere a tuturor acestor copolimeri satisface ecuația empirică:

$$T_g = N_1 T_{g1} + N_2 T_{g2} \quad (418)$$

unde  $N_1$  și  $N_2$  sînt fracțiile molare respective ale celor două componente ale copolimerului, iar  $T_{g1}$  și  $T_{g2}$  temperaturile de vitrifiere corespunzătoare.

Principiul stărilor viscoelastice corespundente ale polimerilor amorfii lîm tează întrebunțările mecanice ale acestor materiale. Practic, este adesea necesar ca materialele să aibă modulul  $G$  de valori ridicate și în același timp, să prezinte o rezistență mare la întindere. Polimerii amorfii îndeplinesc aceste condiții în intervalul de temperaturi  $T_g - 20^\circ\text{C}$  și  $T_g + 20^\circ\text{C}$ . Deasupra temperaturii  $T_g + 20^\circ\text{C}$ , modulul devine foarte mic, și în  $T_g$ , polimerul devine fragil și manifestă o rezistență scăzută la deformare.

### 9.3.2. Spectrul viscoelastic

Caracterizarea unui polimer printr-un singur timp de relaxare  $t_r$  este în concludență și din această cauză se recurge practic la un întreg spectru de valori ale timpilor de relaxare în așa-numitul *spectru viscoelastic*. Caracterul spectrului este condiționat, într-o măsură mai mică sau mai mare, de diverși factori influenți, ca masa moleculară, polymolecularitatea, structura chimică etc.

#### 9.3.2.1. Influența masei moleculare asupra spectrului viscoelastic

În examinarea acestei influențe se consideră două fracții monodisperse, minutios separate din unul și același polimer, una avînd lungimea macrolanțului echivalentă cu 1 000 elemente Maxwell, iar cealaltă -- cu 3 000 asemenea elemente. În acești termeni, este firesc să se presupună că porțiunile celor două spectre, corespunzătoare valorilor mici ale timpului de relaxare  $t_r$ , sînt aproape identice și nu depind de lungimea catenei, deci de masa moleculară. De exemplu, relaxarea unei porțiuni de lanț formată din 100 de elemente nu va depinde în mod esențial de dimensiunea globală a macromoleculei din care face parte. Dimpotrivă, un segment format din 900 de elemente se comportă diferit în cazul fracției 1 000, față de fracția 3 000; de aceea, pentru valori mari ale timpilor de relaxare  $t_r$ , spectrele viscoelastice diferă între ele.

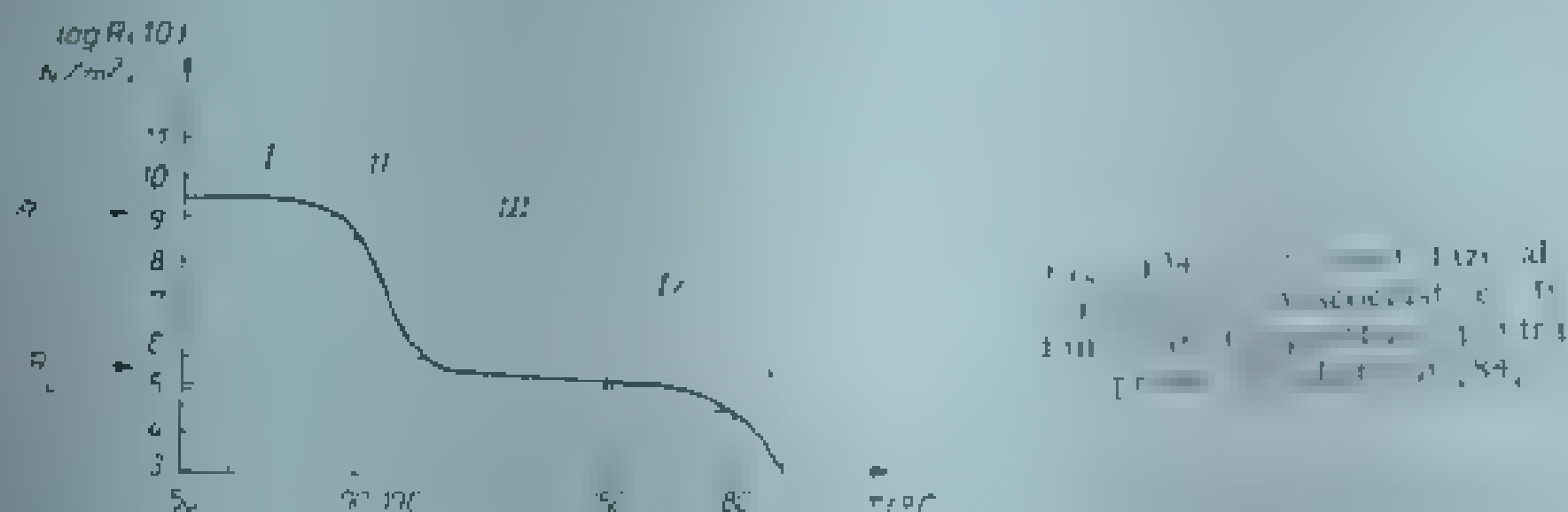
Deci, fracțiile aparținînd unuia și aceluiași polimer, dar avînd mase moleculare diferite, trebuie să aibă spectre viscoelastice identice pentru timpi de relaxare  $t_r$  mici, după cum spectrele lor viscoelastice trebuie să difere în domeniul valorilor mari ale timpilor de relaxare. O asemenea diferență devine pregnantă în domeniul curgerii viscoase.

În general, influența masei moleculare asupra fluidității sistemelor polimerice poate fi rezumată prin următoarele constatări:

- deformarea elastică remanentă, care se efectuează rapid, nu depinde de masa moleculară;
- în cazul unei acțiuni prelungite a forțelor de întindere, probele cu masa moleculară mare manifestă o elasticitate remanentă mai mare decît cele cu masă moleculară mică;
- probele cu masă moleculară mică manifestă mai evident fenomenul de curgere remanentă decît probele cu masă moleculară mare.

Polimerii amorfii cu grad de polymerizare foarte scăzut sînt, în esență, lichide viscoase și de aceea, deformarea unui asemenea polimer, condiționată

II cea de-a doua zonă reprezintă *domeniul de vitrifiere*, corespunzător domeniului de temperatură 90–100°C. Modulul  $\mathcal{R}(10)$ , are valori cuprinse între  $10^8$  și  $10^{10.7}$  N/m<sup>2</sup>, caracterizând, printr-o variație rapidă a sa cu temperatura, proprietățile fizice ale polimerului, comparabile cu însușirile elastice ale pielii;



III zona următoare ilustrează *starea cauciucosă*, în care modulul  $\mathcal{R}(10)$ , rămâne practic constant ( $10^{5.7-6.4}$  N/m<sup>2</sup>), iar mărimea intervalului de temperatură corespunzător depinde de gradul de polimerizare al macromoleculilor. Deoarece, în acest domeniu, polimerul manifestă proprietăți viscoelastice, el mai este numit și *domeniul stării viscoelastice*.

IV în cea de-a patra regiune, de *curgere cauciucosă*, modulul  $\mathcal{R}(10)$  scade de la  $10^{5.4}$  la  $10^{4.5}$  N/m<sup>2</sup>. Polimerul este încă în stare viscoelastică, dar încep să se manifeste mai pregnant proprietățile viscoase;

V în ultima regiune, la temperaturi ce depășesc 180°C și cu un modul mai mic de  $10^{4.5}$  N/m<sup>2</sup>, proprietățile viscoelastice ale polimerului se estompează, în locul lor manifestându-se foarte evident starea de *curgere viscoasă*.

Curbele de acest tip sînt utile în cazul polimerilor amorfii, deoarece examinarea lor înlesnește deducerea directă a cîtorva parametri importanți. Astfel, se pot determina comod atât modulul limită al fazei sticloase  $\mathcal{R}_1$ , cît și modulul corespunzător „platoului” fazei cauciucosă  $\mathcal{R}_2$ . Cînoscînd valorile modulelor  $\mathcal{R}_1$  și  $\mathcal{R}_2$ , se află temperatura  $T_i$  corespunzătoare punctului de inflexiune a curbei, pe baza relației:

$$\log \mathcal{R}(10) = \frac{1}{2} (\log \mathcal{R}_1 + \log \mathcal{R}_2), \quad (417)$$

satisfăcută de mărimile respective la această temperatură.

Așadar, analiza curbei reprezentative a dependenței modulului de temperatură (într-un interval de timp standardizat la 10 s) se dovedește a fi o cale rapidă și comodă de exprimare a proprietăților viscoelastice ale unui polimer. În figura 105 sînt reprezentate curbele  $\log \mathcal{R}(10) = f(T)$ , în faza de tranziție, pentru o serie de copolimeri butadienă-stiren, care diferă prin conținutul masică a celor doi constituenți; toți acești polimeri sînt complet amorfii, chiar și după întindere.

unde

$$\dot{\gamma}_i = \frac{d\gamma_i}{dt}.$$

Modelului II (fig. 103<sup>a</sup>b) îi corespund următoarele ecuații:

$$\begin{cases} \tau = G_0 \gamma_0, \\ \tau = G_1 \gamma_1 + G_0 \gamma_0, \\ \tau = G_2 \gamma_2 + G_1 \gamma_1 + G_0 \gamma_0, \\ \vdots \\ \tau = G_n \gamma_n + G_{n-1} \gamma_{n-1} + G_{n-2} \gamma_{n-2} + \dots + G_1 \gamma_1 + G_0 \gamma_0, \\ \tau = \tau_\infty + \tau_0, \\ \gamma = \gamma_0 + \gamma_1 + \gamma_2 + \dots + \gamma_n + \gamma_\infty. \end{cases} \quad (410)$$

În aceste ecuații,  $G_i$  este modulul de forfecare al elementului  $i$ , iar  $\tau = (\tau_0) = G_0$  — viscozitatea aceluși element,  $(\tau_0)_i$  fiind timpul de întârziere respectiv.

În cazul unei tensiuni constante, curba de fluaj corespunzătoare sistemului de ecuații (410) se subordonează ecuației:

$$\gamma = \frac{\tau_0}{G_0} + \sum_{i=1}^n \frac{\tau_0}{G_i} \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{t}{(\tau_0)_i} \right] \right\}. \quad (412)$$

Primul termen din membrul drept al ecuației (412) reprezintă *elasticitatea instantanee*, iar cel de-al doilea — *elasticitatea întârziată*.

Curba de fluaj corespunzătoare ecuațiilor (411), în aceleași condiții de tensiune constantă, se exprimă prin:

$$\gamma = \frac{\tau_0}{G_0} + \sum_{i=1}^n \frac{\tau_0}{G_i} \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{t}{(\tau_0)_i} \right] \right\} + \frac{\tau_0 \cdot t}{\tau_\infty}. \quad (413)$$

Cel de-al treilea termen care apare în membrul drept al acestei ecuații descrie *curgerea materialului* sub acțiunea unei tensiuni la alungire constantă.

Ecuația (412) descrie comportarea viscoelastică a unui material care, sub acțiunea unei tensiuni constante, ajunge în cele din urmă la o stare de elasticitate limită; ecuația (413) descrie proprietățile viscoelastice ale substanțelor care, în aceleași condiții de tensiune constantă, manifestă mai întâi elasticitate instantanee, pentru ca apoi să ajungă în starea de curgere.

Modulul de forfecare instantanee  $G_0$  din modelele Voigt generalizate (fig. 103 a și b), se poate exprima în funcție de modulele care apar în modelele Maxwell generalizate (fig. 102 a și b),  $G_\infty$  și  $G_i$ , după cum urmează.

$$G_0 = G_\infty + \sum_{i=1}^n G_i. \quad (414)$$

unde  $G_\infty$  poate fi înlocuit cu modulul din figura 102 a.

Dacă se aplică o tensiune constantă  $\tau_0$ , un timp mult mai îndelung în raport cu cel mai mare timp de relaxare  $t_r$ ,  $t \gg t_r$ , se ajunge în final la o deformare constantă.

$$\gamma_\infty = \frac{\tau_0}{G_\infty} \quad (402)$$

Sistemul a cărui comportare se subordonează ecuației (399) posedă o vâscozitate elastică remanentă, dar nu manifestă o curgere viscoasă reală.

Sistemele de ecuații (394) și (395) pot fi approximate sau chiar generalizate prin folosirea adecvată a ecuațiilor diferențiale. Astfel, pentru toate valorile  $t_r$ , cuprinse între zero și infinit se definește funcția de continuu  $\mathcal{G}(t_r)$  și  $\tau(t, t_r)$ , adaptându-se sistemului viscoelastic următorului ecuații:

$$\begin{cases} \frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{\eta(t, t_r)} \left( \tau(t, t_r) - \frac{\tau(t, t_r)}{G(t, t_r)} \right) \\ \tau_\infty = G_\infty \cdot \gamma(t) = \tau_\infty + \int_0^\infty \tau(t, t_r) \cdot dt_r \end{cases} \quad (403)$$

unde  $G_\infty$  și prin urmare,  $\tau_\infty$  pot fi egale cu zero.

Ecuațiile (397) și (401) se pot pune sub forma:

$$\mathcal{R}(t) = G_\infty + \int_0^\infty \mathcal{G}(t_r) \cdot \exp(-t/t_r) \cdot dt_r \quad (404)$$

unde  $G_\infty$  poate lua valoarea zero (pentru modelul II, fig. 102 b).

Funcția  $\mathcal{G}(t_r)$  poartă numele de spectru al timpilor de relaxare sau spectrul lui Maxwell.

Pentru modelul II (fig. 102 b), în cazul distribuției continue a timpilor de relaxare, ecuația (399) capătă forma:

$$\tau(t, t_r) = \int_0^\infty t_r \cdot \mathcal{G}(t_r) \cdot dt_r \quad (405)$$

În principiu, dacă funcția  $\mathcal{G}(t_r)$  este cunoscută, ea poate fi folosită pentru stabilirea rezultatelor unei alte experiențe, cum este, de exemplu, aceea în care o deformare  $\gamma_1$  se aplică într-un interval de timp de la  $t = 0$  la  $t = t_1$ , o deformare  $\gamma_2$  — într-un interval de la  $t_1$  la  $t_2$  ș.a.m.d.

Se poate arăta, în mod simplu, echivalența [80] dintre formula lui Wiechert (403) și cea a lui Boltzmann (386). Pentru o valoare  $t$ , dată, (401) este o ecuație liniară de gradul întâi, care poate fi ușor integrată. Dacă, simplificând, se admite că la momentul  $t = 0$ ,  $\tau(t) = 0$ , atunci

$$\tau(t, t_r) = \mathcal{G}(t_r) \cdot \int_0^t \exp\left(-\frac{t-t'}{t_r}\right) \cdot \gamma(t') \cdot dt' \quad (406)$$

decă și modulul de forfecare infinit ( $G_{\infty}$ ).

Ecuațiile care descriu evoluția în timp a lui  $I$ , sînt de forma:

(394)

Comportarea modelului  $II$  este descrisă de sistemul de ecuații:

395)

În ecuațiile (394) și (395),  $G_i$  și  $\eta_i$ ,  $(t_i)_i$ ,  $G_i$  reprezintă, respectiv, modulul de forfecare și vîscozitatea elementului  $i$ ,  $(t_i)_i$  fiind timpul său de relaxare;  $\tau_i$  este tensiunea parțială a elementului  $i$ ,  $\tau$  — tensiunea totală, iar  $\gamma$  — deformația.

De remarcat că, practic, nu sînt observabile decât deformarea  $\gamma$  și tensiunea totală  $\tau$ . Tensiunile parțiale  $\tau_i$ , ca și mărimile  $G_i$  și  $(l_e)_i$ , nu sînt observabile microscopic, dar ele pot fi calculate din datele experimentale.

Modelul I (fig. 102 a) și sistemul de ecuații (394) corespunzător sînt adecvate descrierii comportării unui polimer amorf linar (lipsit de punți transversale). În cazul acestui model, la deformare constantă, tensiunea scade pînă la unul re (comportare elasticovîscoasă).

Aplicarea celor două tipuri de experiențe simple, de fluaj și de relaxare a tensiunii, conduce la exprimarea *funcției de relaxare*  $\Phi(t)$ , asociată noii bobine respectiv:

Aceste situații le corespund reprezentările vectoriale ale componentelor în plan complex, din figura 101. Se observă astfel că  $M'$  este raportul dintre tensiunea în fază cu deformația și deformație, iar  $M''$  — raportul dintre tensiunea defazată cu  $90^\circ$  față de deformație și deformație.

Complianța  $J$  este raportul dintre deformația în fază cu tensiunea și tensiune, iar  $J''$  — raportul dintre deformația defazată față de tensiune cu  $90^\circ$  și tensiune.

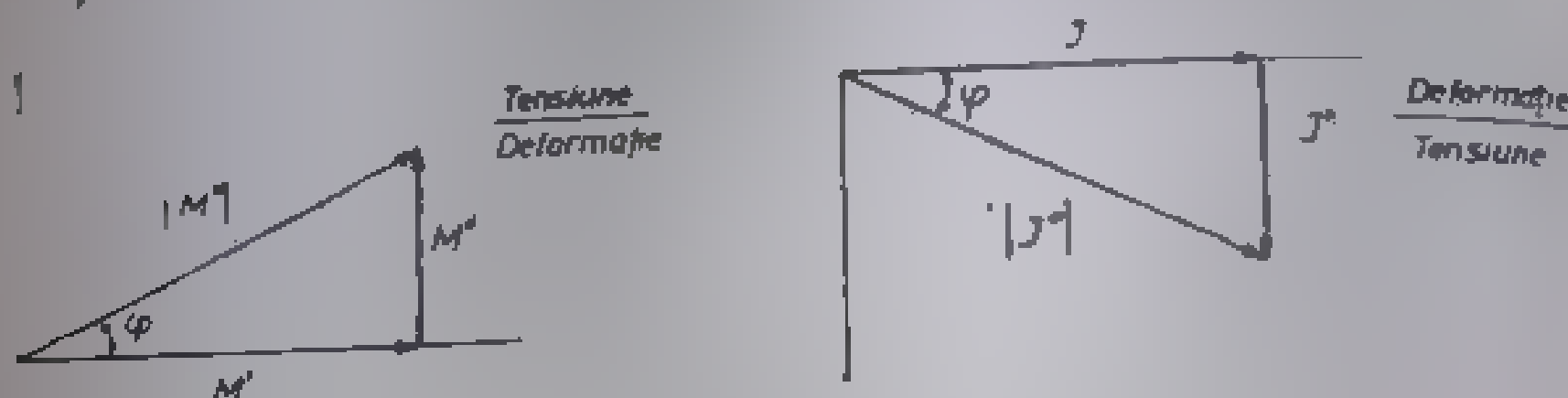


Fig. 101. Reprezentarea vectorială a componentelor modulului și complianței complexe, într-o experiență de sollicitare periodică sinusoidală

Se reține, de asemenea, că defazajul poate fi exprimat prin:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{J''}{J'} = \frac{M''}{M'} \quad (393)$$

Descrierea completă a unei stări caracterizate prinorial de viscoelasticitate liniară necesită cunoașterea acestor mărimi, pentru toate valorile frecvenței de vibrație. Utilizarea modelelor analogice permite să se arate că pentru descrierea completă a comportării viscoelastice este necesară cunoașterea uneia din funcțiile:

$$\operatorname{Re}(M^*), \operatorname{Im}(M^*), \operatorname{Re}(J^*), \operatorname{Im}(J^*)$$

unde  $\operatorname{Re}$  și  $\operatorname{Im}$  reprezintă, respectiv, părțile reale și imaginare ale marilor complexe.

Pentru fiecare modal sau complianță utilizată în teoria elasticității poate fi definită o funcție de frecvență, corespunzătoare sistemului viscoelastic. Reprezentarea tridimensională a comportării unui sistem viscoelastic este deci complet definită de două module complexe corespunzând, de exemplu, forfecării  $G^*(\omega)$  și comprimării  $B^*(\omega)$ . Diferitele relații existente și redată în tabelul 7 pot fi aplicate și în cazul modulelor complexe. Trebuie menționat că egalitățile obligatoriu identice privesc fie numai părțile reale, fie doar părțile imaginare.

#### 9.2.4. Modele analogice

Conceptia de modele analogice decurge din necesitatea de a raporta, într-o formă concretă, comportarea viscoelastică la cea a solidului elastic hookean, sau a fluidului newtonian.

Utilizarea acestor modele implică, de cele mai multe ori, caracterul complementar al unor mecanisme moleculare, responsabile de unul sau altul din elementele componente ale modelului preferat; însumarea contribuțiilor tuturor

Deformația de revenire este dată, în același context, prin relația.

$$\gamma_r = \tau_0 \left[ J_0 + \frac{t}{\eta} - J(t - t_2) \right] \quad (384'')$$

care aproximează o valoare finală pentru  $\tau_0 = t_2 \cdot \eta$  și constituie astfel suportul cantitativ al metodei de determinare a viscozității  $\eta$ .

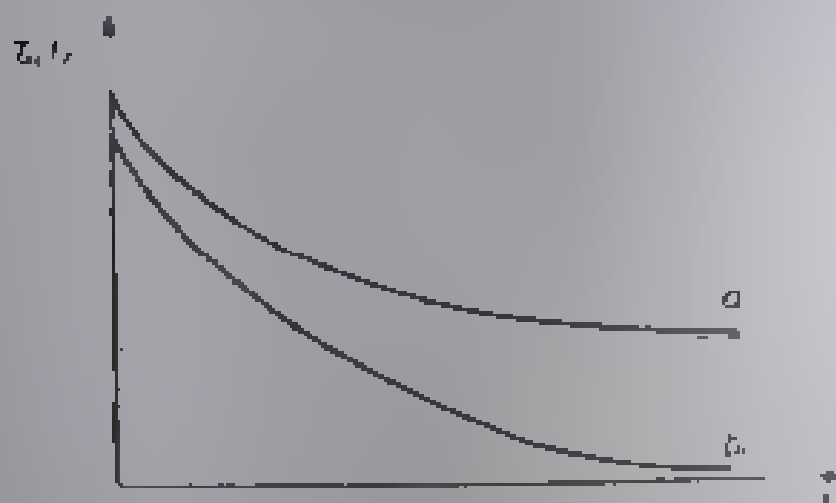


Fig. 99. Variația tensiunii în funcție de timp într-o experiență de relaxare a tensiunii la deformare constantă;

a — cazul unui material capabil de curgere newtoniană; b — cazul unui material care posedă numai elasticitate reversibilă (instantanee și retardată)

Viscoelasticitatea unui material poate fi pusă, de asemenea, în evidență și măsurată printr-o experiență de relaxare a tensiunii la deformare constantă. În acest tip de experiență se aplică epruvetei, la momentul inițial, o deformare constantă  $\gamma_0$ , care este menținută prin fixarea capetelor sale, urmărindu-se variația corespunzătoare forței necesare menținerii deformației la valoarea impusă. Acest tip de experiență conduce la introducerea unei funcții de timp, numită funcție de relaxare  $R(t)$ , care se definește prin raportul dintre tensiunea  $\tau(t)$  aplicată în fiecare moment și deformația impusă  $\gamma_0$  (fig. 99).

$$R(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma_0} \quad (385)$$

Funcția de relaxare are, și ea, dimensiunile unui modul.

Funcțiile de fluaj și de relaxare sînt complet echivalente în ceea ce privește definirea și relevarea proprietăților izoterme ale unui material, pentru un anumit tip de deformare. Se poate arăta simplu că doar una din aceste funcții este suficientă pentru a determina în întregime comportarea viscoelastică a materialului supus unor programe de solicitări, forțe sau deformații impuse, variabile în timp.

Dacă, de exemplu, se impune un program de tensiuni corespunzător unei variații  $\tau(t)$ , valoarea deformației rezultante  $\gamma(t)$  poate fi dedusă din funcția de fluaj  $\mathcal{F}(t)$ , descompunînd tensiunea  $\tau(t)$  într-o sumă de funcții elementare de amplitudini  $d\tau$  egale cu  $\dot{\tau}(t) \cdot dt$ , aplicate la intervale de timp decalate cu  $dt$  una în raport cu alta și începînd cu momentul inițial de aplicare a programului lui  $\tau(t)$ .

Dacă se alege originea timpului înainte de începutul aplicării programului (adică, un moment în care tensiunea este încă nulă) și dacă se exclude eventualitatea practică de aplicare instantanee a unei tensiuni finite [ $\dot{\tau}(t)$  continuă de la  $t = 0$ ], aplicarea principiului lui Boltzmann conduce la.

$$\gamma(t) = \int_0^t \tau(t') \cdot \mathcal{F}(t - t') \cdot dt' \quad (386)$$



Sistemele a căror comportare se subordonează acestui principiu sînt numite *boltsmanniene* sau *liniare*: acestea sînt de fapt singurele care pot face obiectul teoriei viscoelasticității liniare. Funcțiile de fluaj și de relaxare permit să se deducă simplu, pe baza enunțului dat, o expresie algebrică echivalentă

### 9.2.2. Funcții de fluaj și de relaxare

După cum s-a arătat în paragraful 6.4.3, procesele de deformare urmînd în timp pot fi puse în evidență printr-o experiență simplă de fluaj în care o forță constantă este aplicată instantaneu unei probe de polimer. Proprietățile macroscopice ale unei asemenea probe, aptă de o anumită genă de deformări, pot fi descrise cu ajutorul curbei dependenței de timp a deformărilor globale raportate la tensiune. Aceleași proprietăți, referitoare însă la un element de volum, se exprimă prin funcția care indică dependența de timp a deformărilor  $\gamma(t)$ , sub influența unei tensiuni aplicate instantaneu și menținută apoi la valoarea constantă  $\tau_0$ . În legătură cu acest tip de deformare, se definește *funcția de fluaj*:

$$\mathcal{F}(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0} \quad (383)$$

În majoritatea experiențelor de acest tip, epruvetele și repartiția forțelor aplicate sînt de natură să asigure elementelor de volum o deformare simultană identică. Funcția de fluaj a acestora, pentru modul de deformare considerat, poate fi exprimată direct prin raportul deformărilor macroscopice a epruvetei și tensiunea evaluată atît din mărimea forței aplicate, cît și din geometria sistemului.

Într-o experiență de alungire simplă, de exemplu, efectuată pe o epruvetă cu secțiune transversală circulară, măsurîndu-se alungirea, devine posibilă exprimarea funcției de fluaj corespunzătoare modului lui Young  $\mathcal{E}(t)$ ; măsurarea unghiului de rotație, sub acțiunea unui cuplu de tensiune impus, face accesibil modulul de forfecare  $G(t)$ .

Forma generală a funcțiilor de fluaj este redată schematic în figura 98, prin prima porțiune a curbei, delimitată de punctul  $O_g$ .

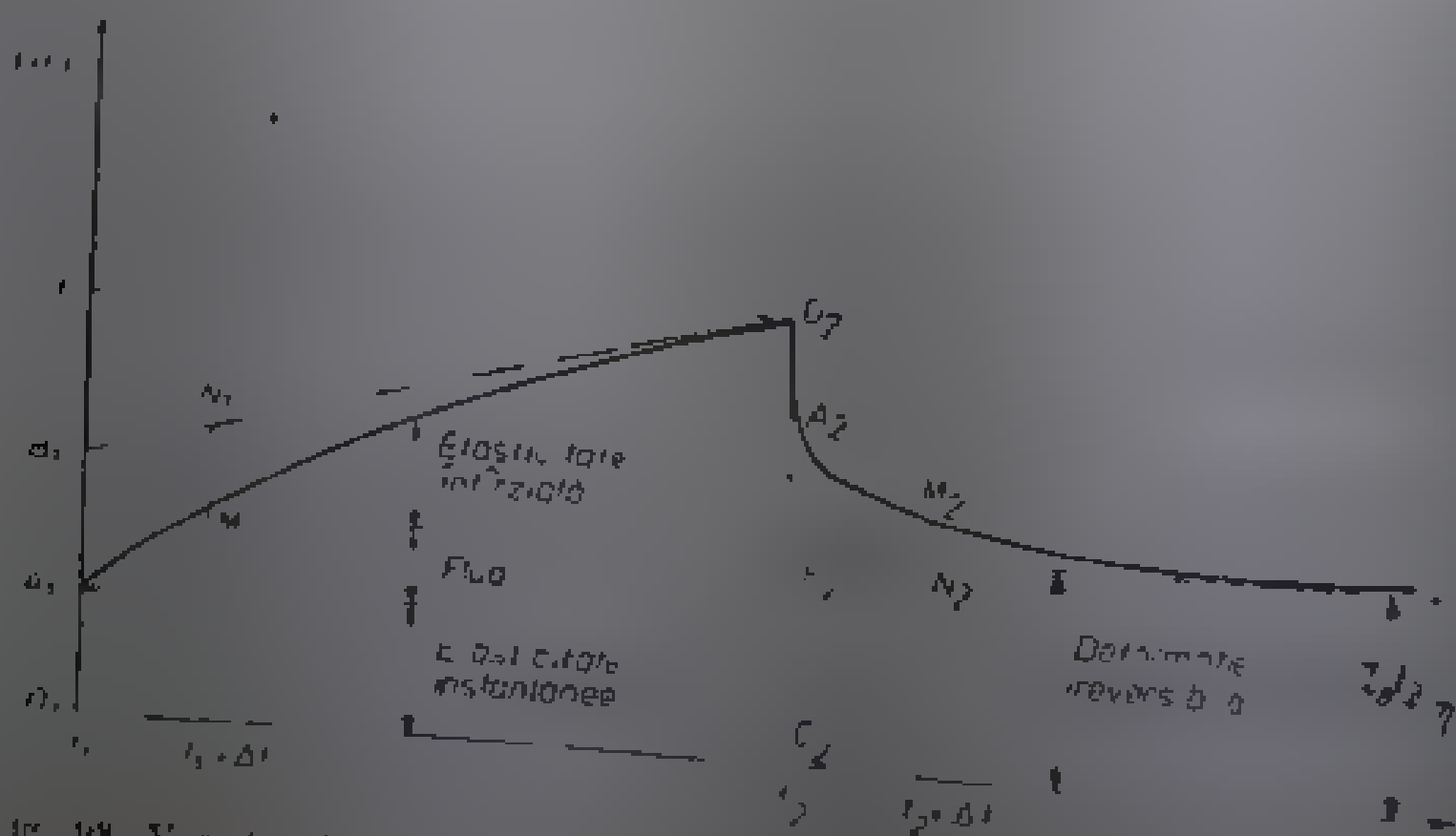


Fig. 98. Variația deformărilor în funcție de timp, într-o experiență de fluaj.

atomice, pot fi calculate constantele elastice proprii acestor sisteme [1]. Într-un lichid obișnuit, curgerea viscoasă reflectă variația în timp, sub acțiunea unei forțe, a distribuției moleculelor în raport cu o moleculă dată, în acest caz, atât tensiunile care apar, cât și procesele de rearanjare a moleculelor au un caracter strict local și pe baza acestor elemente, când sînt cunoscute, se poate calcula, în principiu, viscozitatea [76].

Într-un polimer însă, fiecare macromoleculă flexibilă ocupă un volum al cărui gabarit depășește cu mult dimensiunile atomo-moleculare ordinare, iar conformația sa, adică forma conturului propriu, se schimbă continuu, după cum ea se întinde sau se răsucește, în funcție de intensitatea mișcării termice. Pentru a caracteriza diversele conformații ale unui lanț macromolecular

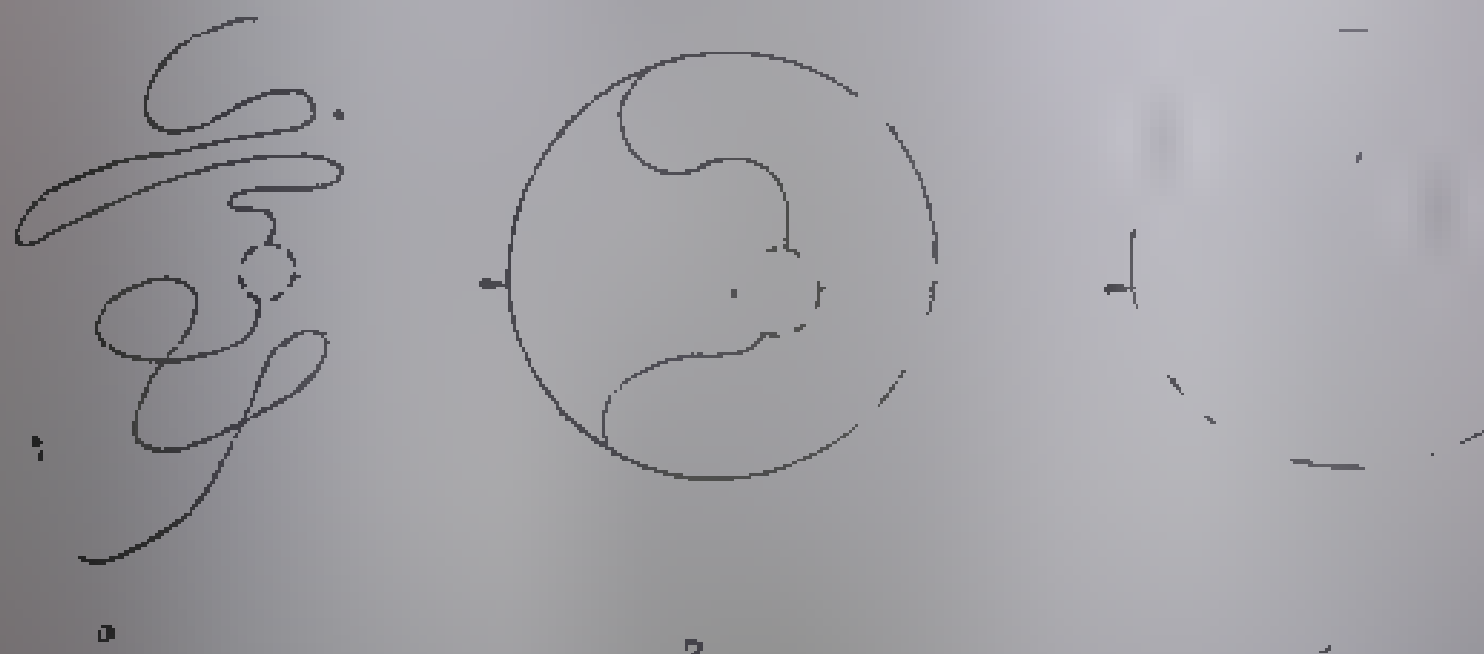


Fig. 97. Reprezentarea schematică a raporturilor spațiale dintre diferite porțiuni de lanț, în cazul unui polimer cu molecule flexibile (polizobutilena).

flexibil, este necesar să se considere, cel puțin calitativ, raporturile spațiale între diferitele porțiuni de lanț (fig. 97) [77], atât la nivelul macromoleculi în ansamblu (fig. 97 a) cât și la nivel local microscopic (fig. 97 b), incluzînd eventual și orientarea reciprocă a virgilor de lanț la o scară, de asemenea, convenabilă (fig. 97 c).

Acțiunea unei tensiuni are drept efect o redistribuire a conformațiilor; rearanjările diferitelor porțiuni de lanț, ca răspuns la noua situație conformațională, sînt local relativ rapide, dar foarte lente în raport cu interacțiunile la distanță mare, determinante de altfel pentru conformațiile întinse, încolțite, răsucite etc. Răspunsul unui asemenea sistem la solicitări externe presupune un interval de timp relativ întins și continuu.

Măsurarea proprietăților viscoelastice ale polimerilor duce la informații privind natura și viteza modificărilor conformaționale, sau privind dispunerea și interacțiunea macromoleculelor. Investigarea experimentală a proprietăților viscoelastice ale diverselor sisteme macromoleculare a fost stimulată, în mare măsură, de interesul practic pe care îl prezintă comportarea mecanică a acestora în tehnologia de sinteză și utilizarea cauciucului, a materialelor termoplastice și a fibrelor sintetice.

Teoria viscoelasticității liniare, destinată cunoașterii și descrierii riguroase a comportării mecanice dependente de timp, în cazul unor deformări infinitesimale, constituie de fapt un sistem de metode teoretice care prelungesc teoria clasică a elasticității, incluzînd judicios factorul timp. Această teorie fizică de ansamblu, cu o structură generală bine jalonată la ora actuală, este rezultatul contribuției cercetărilor ample și profunde a numeroase colective de specialiști. Obiectul principal de studiu l-a constituit, în această direcție, defor-

polimere; creșterea considerabilă a viscozității reduse  $\eta_{sp}/c$  la concentrații mici poate fi, în acest mod, mășorată și chiar oprită.

F u o s s a arătat că în locul dependenței liniare dintre viscozitatea specifică și concentrația soluțiilor neelectrolitice, exprimată prin formula lui Huggins (113), se poate utiliza relația empirică, valabilă pentru electroliți [73].

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)^{-1}$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{A}{1 + B\sqrt{c}} \quad (382)$$

unde  $A$  și  $B$  sînt constante.

Practic, se reprezintă grafic  $(\eta_{sp}/c)^{-1}$  în funcție de  $\sqrt{c}$ , obținându-se o dreaptă (fig. 96). Prin extrapolarea ei la  $c=0$ , se obține valoarea constantei  $A$  (care, în acest caz, reprezintă chiar viscozitatea intrinsecă:

$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{c \rightarrow 0}$ ). Pentru determinarea viscozității soluțiilor

de polielectroliți în apă se poate utiliza un visco-

Fig. 96. Graficul funcției exprimate de relația (382)

zimetru de tipul celui construit de E i g n e r [34] și descris în paragraful referitor la unele tehnici experimentale.

9.1.

Com  
la hid, c  
deforma  
deforma  
sub n  
constan  
produc  
acțiune  
zmată  
însușire  
așa-nu

Cin  
d-form  
perfect  
perfect

Me  
sînt de

Con  
atit de  
liniare

Re  
timp  
ecuați

Ma  
unel  
comun  
de exp  
studiu  
perio  
privir  
ideală

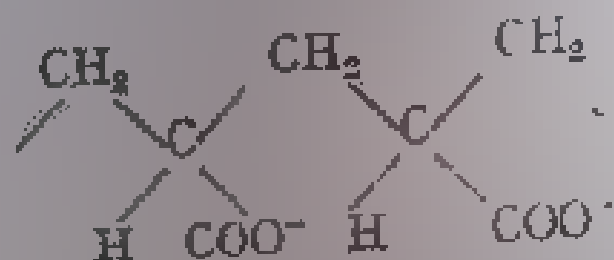
Di  
polim  
medi

Pe  
dacă  
stau l  
diam  
catac  
sub a

segregare intramoleculară [70], dat fiind că motivele *A* și *B* constituenți se succed la întimplare în lanț, fără posibilitate de grupare în blocuri.

### 8.3.6. Viscositatea polielectrolitelor

Polielectrolitii, ca sisteme macromoleculare ale căror unități monomere conțin grupe ionice, prezintă, pe lângă proprietățile hidrodinamice și de conformație, și anumite însușiri electrice. Dizolvarea polielectrolitelor în solvenți polari adecvați este de fapt caracterizată de procesul elementar al disociației electrolitice. Unul din cele mai simple exemple de polielectrolit îl constituie acidul poliacrilic, care ilustrează ionizarea proprie sub forma:



Forma aceasta corespunde, evident, unui polielectrolit anionic.

Datorită ionizării grupărilor carboxilice din soluțiile apoase ale acestor poliacizi, între verigile monomere se exercită forțe de respingere electrostatică. Aceste forțe sînt cu atît mai puternice, cu cît gradul de ionizare este mai înalt, gradul ionizării, la rîndul său, este dependent de *pH*-ul mediului. Se poate mări gradul ionizării prin transformarea poliacidului într-o sare, de exemplu, prin tratarea lui cu un hidroxid alcalin. Se ajunge, în acest mod, la un grad de ionizare în cazul sărurilor polimere, care depășește mult gradul ionizării poliacizilor inițiali.

În domeniul acid, carboxilii rămîn practic neionizați, iar comportarea macromoleculilor nu se deosebește esențial de aceea a macromoleculilor cu configurație liniară obișnuită. Într-un mediu neutru sau alcalin, includerea unui număr relativ mare de unități monomere încărcate (ioni carboxilici  $\text{COO}^-$ ) în moleculele polimere contribuie la creșterea repulsivității electrostatice, care devine astfel, determinantă pentru desfășurarea și creșterea dimensiunilor conformației de lanț. Concomitent, se impun efectele specifice de concentrație, care pot fi puse în evidență, de exemplu, prin măsurători de viscositate.

În timp ce repulsia electrostatică tinde să dezrăsucească lanțul polimer, mișcarea termică provoacă o contorsionare a sa. În cazul poliacizilor, prin adăugare de alcali, pentru fiecare valoare a *pH*-ului se stabilește un echilibru între repulsia electrostatică și mișcarea termică, avînd drept consecință anumite conformații ale macromoleculii.

Pe măsură ce gradul de disocieră crește, macrolanțurile trec prin toate conformațiile intermediare, de la ghemul impermeabil pînă la bara rigidă; se observă totodată că viscositatea soluțiilor de poliacizi crește de sute și mii de ori cu creșterea *pH*-ului. Această importantă creștere a viscosității soluției se datorește pe de o parte, dezrăsucirii macrolanțurilor, iar, pe de altă parte, interacțiunii la nivelul lanțurilor relativ întinse.

Deci, cu cît crește concentrația soluției, cu atît devine mai mare viscositatea redusă, determinată de creșterea *pH*-ului. Reprezentînd grafic dependența cantității  $\eta_{sp}/c$  de gradul de disocieră (deci de *pH*-ul mediului), pentru o serie de soluții diluate ale unui poliacid avînd concentrațiile eșalonate în ordinea  $c_1 < c_2 < c_3 < c_4$  (fig. 94), se observă că viscositatea crește odată cu *pH*-ul mediului, pînă la un anumit punct, după aceasta, creșterea *pH*-ului determină o scădere a viscosității. Comportarea relatată se explică prin faptul că pentru

În cazul lanțurilor polimere flexibile, s-a constatat că există următoarea corelație între valorile constantei  $k'$  și ale celui de-al doilea coeficient de vir  $1/l_2$  cu cât valoarea parametrului  $A_2$  este mai ridicată, deci cu cât solventul este mai bun, în sens termodinamic, cu atât valoarea constantei  $k'$  [determinată din panta dreptei  $\eta_{sp}/c = f(c)$ ] este mai mică.

În rezultatele menționate mai înainte, a fost subliniată necesitatea determinării dimensiunilor ghemului macromolecular statistic într-un solvent  $\Theta$  deci într-un solvent pentru care  $A_2 = 0$ . Adesea, se folosesc însă ca solvenți  $\Theta$  amestecuri de lichide, în loc de un singur lichid. Este interesant, prin urmare, să se stabilească modul în care depinde de compoziție viscozitatea intrinsecă a unui astfel de amestec binar. În figura 91 este ilustrată o dependență de acest tip pentru o soluție de polistiren într-un amestec de acetona și metilciclohexan [65]. Se observă că  $[\eta]$  variază cu compoziția amestecului după o curbă care prezintă un maxim iar constanta  $k'$  după o curbă caracterizată de o valoare minimă.

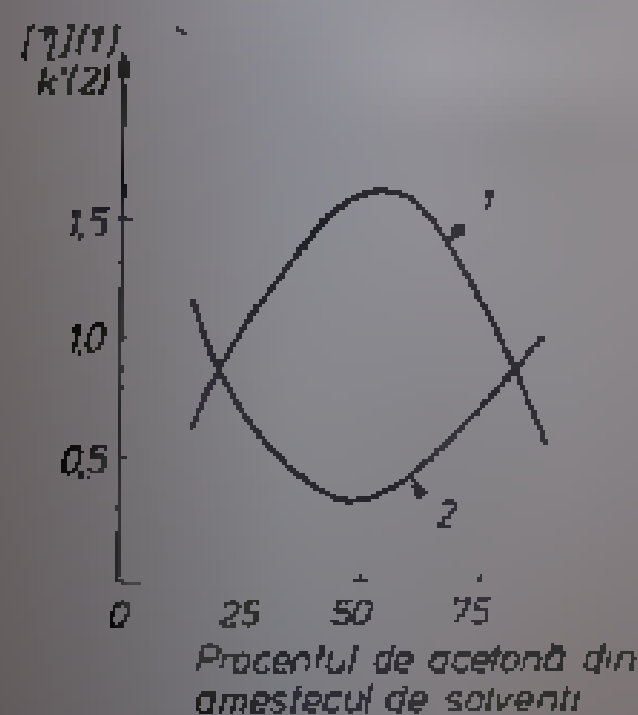


Fig. 91. Viscositatea intrinsecă  $[\eta]$  (curba 1) și constanta la Huggins  $k'$  (curba 2) pentru o fracție de polistiren, în funcție de compoziția amestecului de solvenți (acetona-metilciclohexan). Polimerul este complet insolubil în fiecare din cele două componente ale amestecului.

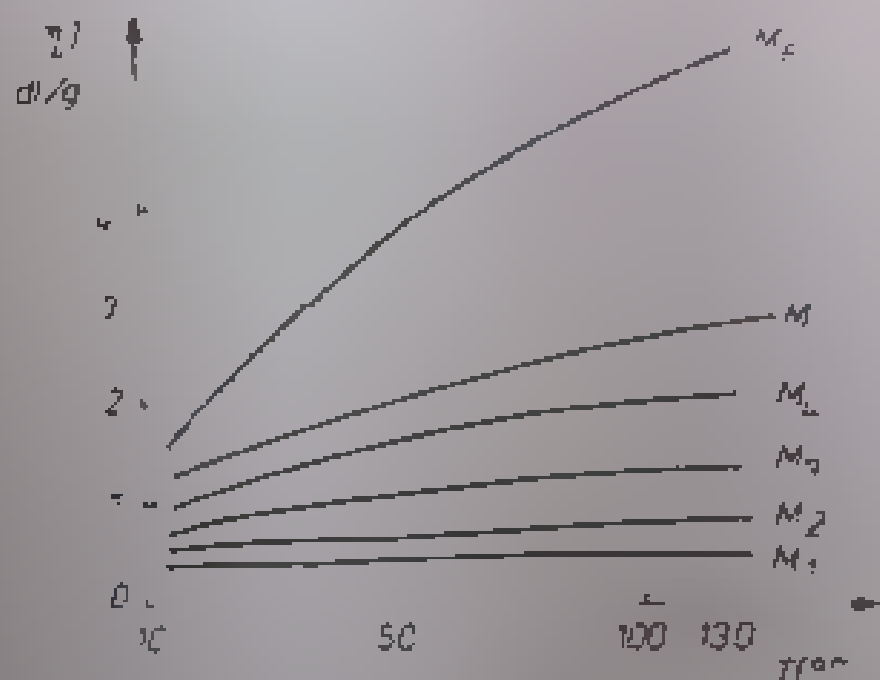


Fig. 92. Viscositatea intrinsecă  $[\eta]$  în funcție de temperatură pentru diferite fracții monodisperse de polistiren de diferite mase moleculare în soluție de decalină [66] ( $M_1 < M_2 < M_3 < M_4 < M_5 < M_6$ ).

În concluzie, solubilitatea optimă a unui polimer într-un sistem binar corespunde valorii maxime a viscozității  $[\eta]$ ; se constată, și de această dată, că viscozitatea este cu atât mai mare, cu cât solventul este mai bun.

Soluțiile macromoleculare manifestă, de asemenea, o pronunțată dependență a viscozității de temperatură. Pentru a ilustra această dependență, se dau ca exemplu, în figura 92, rezultatele obținute în cazul unor fracții înguste de polistiren [66]. Se observă astfel modul în care această dependență este influențată de masa moleculară; probele cu masa moleculară cea mai ridicată prezintă variația cea mai pronunțată a viscozității cu temperatura, ca de altfel și curbarea cea mai evidentă.

Decalina, folosită ca solvent în acest sistem, este un solvent rău din punct de vedere termodinamic, dată fiind căldura de amestec  $\Delta Q_a$  mare. Pe măsură ce temperatura se ridică, are loc o creștere a viscozității  $[\eta]$ , ca urmare a dezrăsucirii și a întinderii macrolanțurilor, acest proces este favorizat de preponderența contactelor polimer-solvent, cînd căldura de amestec  $\Delta Q_a$  scade.

După Flory, constituie *solvent- $\Theta$* , orice solvent în care distribuția entităților structurale este gaussiană; ținând seamă de acest criteriu, este totodată necesar să se includă în definiție și condițiile formulării relației (377). Ultima relație se aplică, cu o anumită aproximație, majorității lanțurilor macromoleculare flexibile care au caracteristică conformația de ghem statistic

Viscozitatea intrinsecă a soluției unui polimer, realizată cu un solvent  $\Theta$  este așadar proporțională cu volumul hidrodinamic efectiv  $\langle s^2 \rangle^{3/2}$  al macromoleculelor respective și invers proporțional cu masa moleculară a polimerului  $\Phi$  este o constantă.

În cazul unui lanț macromolecular cu conformație de ghem, caracterizat de raza pătratică medie  $\langle s^2 \rangle$  și de distanța pătratică medie dintre capetele lanțului  $\langle h^2 \rangle$ , se stabilește în condiții bine precizate [58] relația

$$\langle s^2 \rangle = \frac{\langle h^2 \rangle}{6} \quad (378)$$

Reliefarea unei asemenea dependențe (378) a parametrilor remarcabili  $h$  și  $s$  permite ca viscozitatea intrinsecă  $[\eta]$  să se exprime în funcție de raza pătratică medie  $\langle h^2 \rangle$  a lanțului macromolecular, sub forma:

$$[\eta] = \frac{\Phi' \cdot \langle h^2 \rangle^{3/2}}{M} \quad (379)$$

Se constată, în consecință, că:

$$\Phi' = 6^{3/2} \cdot \Phi \quad (380)$$

În baza datelor referitoare la mărimile  $[\eta]$  și  $\langle s^2 \rangle$ , obținute pe cale experimentală [59, 60], s-a stabilit pentru constanta  $\Phi$  următoarea valoare, corespunzătoare punctului  $\Theta$ :

$$\Phi = (2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{21};$$

aici  $s$  se exprimă în cm, iar  $[\eta]$  în dl/g. Valoarea teoretică a constantei  $\Phi$  este [61]:

$$\Phi^* = 2,66 \cdot 10^{21}.$$

În practică, se adoptă valoarea intermediară  $2,6 \cdot 10^{21}$ , care corespunde datelor experimentale, în limitele erorilor de măsură; aceasta diferă de valoarea teoretică cu o cantitate care nu defavorizează aproximația făcută.

În concordanță cu ipotezele de lucru ale lui Flory, coeficientul  $\Phi$  joacă rolul unei constante, aplicabilă tuturor sistemelor polimere, fiind independentă atât de structura lanțului macromolecular, cât și de natura solventului.

#### 8.3.4. Influența temperaturii și a calității solventului asupra viscozității

Viscozitatea intrinsecă a soluțiilor macromoleculare depinde de calitatea solventului, atât în cazul polimerilor cu lanțuri flexibile, cât și în al celor cu lanțuri rigide [62]. Macrolanțul cu conformație de ghem statistic și distribuție

### 8.3.2. Dependența viscozității de concentrație. Caracterizarea interacțiunilor specifice soluțiilor macromoleculare

Pentru a reprezenta influența concentrației asupra viscozității unei soluții polimerice diluate, specialiștii au găsit la diverse ecuații empirice. O relație între  $\eta_{sp}/c$  și  $c$  este frecvent în exprimarea viscozității soluțiilor de polimeri cu structură de lanțuri flexibile, la concentrații finite, este aceea propusă de către Huggins [43]:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'c \quad (375)$$

unde  $[\eta]$  este viscozitatea intrinsecă,  $c$  — concentrația soluției, iar  $k'$  — o constantă care poartă numele lui Huggins.

Constanta  $k'$  alături de viscozitatea intrinsecă  $[\eta]$ , caracterizează proprietățile reologice ale sistemului. Huggins consideră că valoarea acestei constante este determinată, spre deosebire de  $[\eta]$ , numai de dimensiunile, forma și interacțiunile de coeziune ale segmentelor de lanț și ale micromoleculelor solventului, ne depinzând de numărul acestor segmente. Aceasta înseamnă că pentru diferite fracțiuni sau probe ale aceluși polimer, într-un solvent dat,  $k'$  ar trebui să aibă o valoare nemodificată. De exemplu, în cazul soluțiilor în acetona ale unor serii de fracțiuni de acetilceluloză s-a obținut pentru  $k'$  o valoare constantă, egală cu 0,7. În literatura de specialitate apar și unele date sau rezultate care prezintă abateri de la valoarea indicată mai sus. Astfel, pentru soluții în toluen ale unor fracțiuni de polistiren,  $k'$  ia valori dispersate între 0,21 și 0,4 [44].

Caracterul de constantă al mărimii  $k'$  este încă discutabil; cei mai mulți dintre specialiști consideră insuficientă definiția ei ca o „constantă de interacțiune”. Pe baza datelor din literatură și a cercetărilor proprii, Eirich și Riesenman [45] au ajuns la concluzia că această constantă apare ca o măsură a deformabilității interne a elementelor structurale, precum și a rezistenței pe care acestea o opun micromoleculelor de solvent.

A. Peterlin [46] arată, de exemplu, că valorile lui  $k'$  sînt cu atît mai ridicate, cu cît macromolecula este mai rigidă și mai impenetrabilă în raport cu micromoleculele solventului, precum și cu cît este mai apropiată de formă de globulă. Se constată, în acest sens, că pentru rășinile formaldehidice cu structură din elemente rigide, compact asociate, valoarea mărimii  $k'$  este 1,5, iar în cazul conformațiilor sferice rigide, ea ajunge chiar pînă la 1,7-2,2.

Valorile indicate pentru constanta lui Huggins  $k'$ , precum și constatările făcute cu privire la natura acestei constante corespund domeniului concentrațiilor mici ale polimerului în interiorul cărui dependență mărimii  $\eta_{sp}/c$  de concentrație este liniară, aplicîndu-se formula lui Huggins (375). Întrucît în acest domeniu,  $k'$  rămîne relativ constant, rezultă că aici nu se produce schimbări calitative în structura solventului.

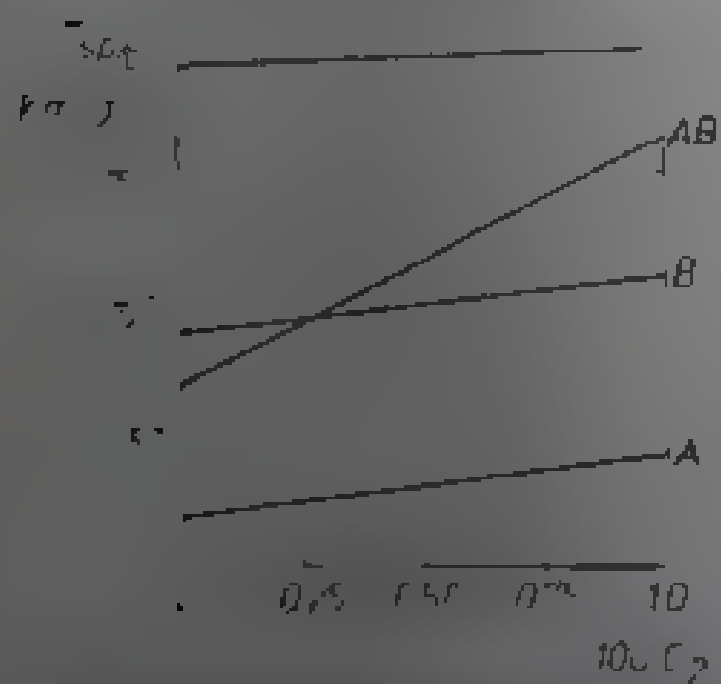


Fig. 8.3.2. Dependința viscozității intrinsecă asupra concentrației pentru polimeri.

1 — fracțiunea A; 2 — fracțiunea B; 3 — fracțiunea AB. Condiții de măsurare:  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $\eta_{sp}/c$  în ml/g,  $c$  în g/100 ml.

În caz  
foarte pu  
mai ridice  
tipic pen  
zentate c  
cuzul a  
pectiv, m  
copolime

### 8.3.3

Visco  
rea mas  
lere în  
conform  
Utili  
furniza  
mună p  
titudin  
macrom  
relativ  
Un  
ca de  
gen. Se

unde  
distan  
că  $m_1$   
De  
se pot  
50, 31  
să fie  
nentre  
atit în

La  
coope  
sint  
dintre  
accep  
energ  
Pe  
într-u  
flexib  
medic



matrice de ghem dezordnată imbinată.  
 În cazul a polimerului în soluție  
 Valoarea experimentală  
 și masa moleculară este proporțională  
 puterea soluției și este  
 în raport cu studiul  
 a unei fracții relative  
 a unei fracții omogene  
 celorlalte prin puterea  
 la care este în raport  
 cu masa moleculară a unei  
 molecule care adăvăță sistemului  
 Valoarea medie a masei moleculare afectate unui  
 număr de fracții aparținând aceleiași serie — omologă,  
 de exemplu, este și de metoda de laborator folosită în acest

(1) moditate de exprimare a n  
 este  $\bar{M}_w = \frac{\sum M_i^2}{\sum M_i}$  Flory [39]. Astfel, se conștie  
 că fracția masă a moleculelor de masă m  
 de molecule care spânzătoare acestor fracții masice; în acest  
 termen,  $\bar{M}_w$  este medie gravimetrică poate fi exprimat

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_i^2}{\sum M_i}$$

Pornind de la formula lui Staudinger și considerind astfel  $[\eta]_i = K \cdot M_i$   
 pentru seri

$$[\eta] = K \sum M_i m_i = K \langle M_w \rangle$$

unde  $m_i$  este masa a moleculelor de masă  $M_i$

$$[\eta] = K \bar{M}_w$$

și, în consecință, se poate scrie

$$[\eta] = K \sum M_i^2 / \sum M_i = K \bar{M}_w$$

cu toate acestea metoda de calcul

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_i^2}{\sum M_i}$$

194

Așa se ajunge la expresia numită  $\bar{M}_w$  ca medie gravimetrică  
 masivă. Această mărime se poate determina experimental și în  
 valoile corespunzătoare ale constantei  $K$  și a constantelor  $\alpha$  și  $\beta$  în  
 formula Mark-Kuhn-Houwink [32]

Cu cât compusul macromolecular este mai puțin solubil în solventul  
 mai mare sau mai polidispers, cu atât valoarea medie gravimetrică  
 dintre masele moleculare medii determinate prin diferite metode  
 în baza anumitor formule de calcul. Totuși, pentru o fracție este posibil să  
 găsim care deci nu conține macromolecule cu mase moleculare foarte mari, sau  
 foarte mari, în raport cu masa moleculară medie care o caracterizează, și să

se constată că există o relație liniară între momentul de rotație  $M$  și viteza unghiulară  $\omega$  a cilindrului exterior

$$\omega = \frac{1}{\eta} K \cdot M, \quad (368)$$

unde  $K$  este o constantă de calibrare a instrumentului, care depinde de geometria acestuia, potrivit formulei:

$$K = \frac{1}{4\pi L} \left( \frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right).$$

Viscozimetrul de tip *Rheolab-2* constituie o variantă deosebit de precisă a viscozimetrului cu cilindri coaxiali; el este destinat determinărilor de viscozitate dinamică a lichidelor newtoniene și newtoniene, dovedindu-se că este foarte precis în intervale relativ mari de temperatură [9]. Folosirea unei asemenea instalații permite să se determine tensiunea de forfecare  $\tau = \alpha \cdot z$ , valoarea de forfecare  $\dot{\gamma}$  și viscozitatea dinamică  $\eta = \tau / \dot{\gamma}$ . Constanta  $\alpha$  depinde de geometria cilindrului coaxial de raze  $R_1$  și  $R_2$ , între care se află sistemul supus examinării.

Variabila  $\alpha$  este indicată în concordanță cu valoarea intensității curentului din diagonala punții unui potențiomteru, integrat traductorului mecano-electric, cuplat cu dispozitivul de măsură al instalației.

În exprimarea vitezei de deformare, ca și a tensiunii de forfecare se țin seama de parametrii funcționali ai instalației definitorii pentru momentul  $M$  aferent rotirii cilindrului interior de lungime  $L$ , cu viteza unghiulară  $\omega$ :

$$\tau = \frac{M}{2\pi LR_1^2} \quad (369)$$

și

$$\dot{\gamma} = \omega \cdot \frac{R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}. \quad (370)$$

Funcționarea normală a instalației trebuie să asigure proporționalitatea mărimilor  $M$  și  $\alpha$ .

Tensiunile mecanice în probele investigate variază corespunzător vitezelor de antrenare a cilindrului interior, eșalonate în 24 de trepte de valori convenabile.

Termostatarea se realizează cu ajutorul unui ultratermostată și a unui simulator Hoppler.

### 8.3 Particularități fizico-structurale relevate în viscozimetria soluțiilor diluate de polimeri

Studiul viscozimetric al sistemelor macromoleculare, de genul soluțiilor de polimeri diluate, furnizează numeroase date și informații utile corelării particularităților structurale, morfologice sau conformaționale. Lucrările lui A. Ostwald, E. Haischek, W. Kuhn și îndeosebi, cele ale lui

Principiul de funcționare al viscozimetruului Eigner este asemănător tipurilor obișnuite cu patru bule, cu nivel suspendat. Lungimea considerabilă a capilarului spiral (200 cm,  $\phi = 1$  mm) asigură efectuarea unor măsurători fără dificultate, la valori ale gradientului de viteză de ordinul  $5 - 8 \text{ s}^{-1}$ .

Pentru lichidele vâskoase se folosește viscozimetruul Kannon Fenske, reprezentat schematic în figura 88. El se deosebește de celelalte viscozimeetre prin aceea că volumul de lichid scurs din rezervorul 1 prin capilar se măsoară, după străbaterea capilarului, în bulele 2, 3 și 4 (fig. 88).

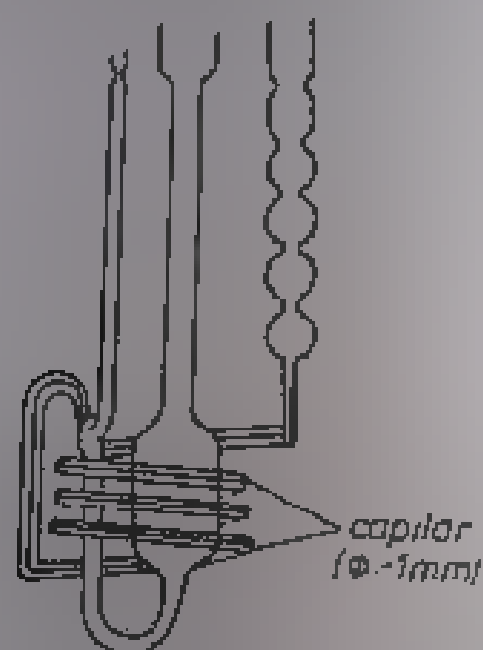


Fig. 87 Viscozimetruul de tip Eigner [34].

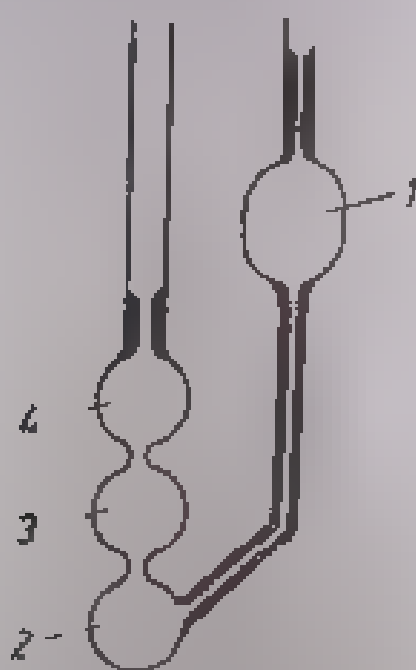


Fig. 88 Viscozimetruul Kannon-Fenske

Viscozimeetrele cu capilar se obturează ușor cu particule mici și de aceea, pentru a se măări totodată și acuratețea determinărilor, este necesar să se filtreze soluțiile cu deosebită atenție înainte de a fi introduse în viscozimetru respectându-se de asemenea curățirea prin spălare și clătirea adecvată a acestuia.

Pentru precizia măsurătorilor, este necesar ca viscozimetruul să fie plasat rigid, în poziție verticală, într-o baie termostată cu temperatură reglabilă cu precizie de  $\pm 0,01^\circ\text{C}$ .

În ceea ce privește cronometrarea și înregistrarea timpului, este necesară o precizie de cel puțin  $\pm 0,1$  s. Reproducibilitatea valorilor timpului de curgere cu erori de  $\pm 0,1$  s poate fi asigurată simplu de un observator versat, cu condiția ca temperatura să fie menținută constantă în limitele indicate mai sus. În ultimii ani, au fost realizate viscozimeetre automate, capabile să înregistreze timpul cu precizie de  $\pm 0,01$  s, sau chiar mai mare. Dispozitivele, având la bază circuite electronice pentru înregistrarea timpului, sînt prevăzute, de obicei, cu o pereche de celule fotoelectrice, atașate convenabil înregistrării momentelor de trecere a meniscului [35]. Acest avantaj prezentat de aparatele automate reduce considerabil erorile experimentului în ansamblul determinărilor efectuate.

Tabelul 9

Diametrul interior al capilarului (mm)	0,81 - 0,85	1,00 - 1,14	1,94 - 2,02	3,50 - 3,60
Domeniul de valori ale viscozității (cSt)	1 - 12	4 - 120	40 - 1200	peste 400

Diametrele capilarelor utilizate în viscozimeetre depind de domeniul de măsurare a viscozității, așa cum se indică în tabelul 9 [36]

I se  
duce sol  
care est  
memu c  
tății, la  
momentu  
necesari  
devine

Con  
care un  
de rază  
află un  
mișcare  
de rota

Dac  
la dista  
strat e  
curgeri  
acțiuni  
cilindru  
suprafa  
forța p  
acesta  
tensiun

(i) aser  
în con  
eciațu

Vit

În caz

rază  $R$ , împărțit la suprafața asupra căreia se exercită forța (în cazul de față, aria pereților tubului de lungime  $L$ ) (fig. 84). Astfel, dacă  $dv/dr$  este gradientul vitezei într-un punct aflat la distanța  $r$ :

$$-\eta \cdot (dv/dr) = \pi r^2 \Delta P, \quad 2\pi rL = \Delta P \cdot r/2L = f/A. \quad (357)$$

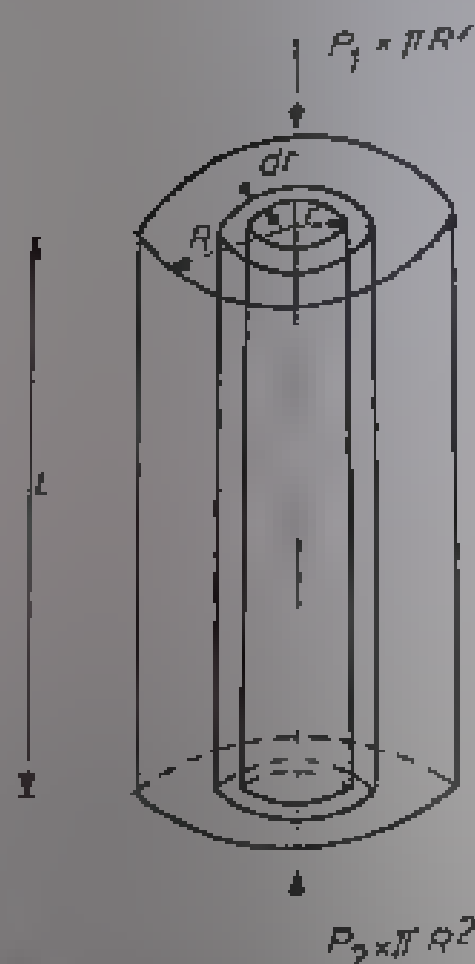


Fig. 84. Elementul definitoriu ale curgerii printr-un tub capilar

Acastă relație, stabilită de Poiseuille pentru curgerea capilară, arată că viteza de alunecare depinde direct proporțional de  $r$  și de  $\Delta P$ , fiind invers proporțională cu  $L$  și cu  $\eta$ . Semnul minus indică o tensiune de forfecare opusă curgerii. Integrarea ecuației (357), cu condițiile la limită care impun ca viteza să fie zero la perete ( $r = R$ ), conduce la următoarea expresie pentru viteza în centru

$$v(\max) = \Delta P \cdot R^2 / 4 \eta L. \quad (358)$$

Volumul total  $V$  al lichidului, trecut într-un timp  $t$  prin capilar, este dat de relația:

$$V = \int_{r=0}^{r=R} v \cdot t \cdot 2\pi r \cdot dr = \pi \cdot \Delta P \cdot R^4 \cdot t / 8 \eta L. \quad (359)$$

În aceste condiții,  $\eta$  poate fi scrisă și sub forma:

$$\eta = \pi \cdot \Delta P \cdot R^4 \cdot t / 8 V \cdot L = K \cdot t. \quad (360)$$

Constanta  $K$  depinde de geometria capilarului și de diferența de presiune,  $\Delta P$ . Dacă se prevede capilarul cu un rezervor care conține un lichid de densitate  $\rho$ , lăsat să curgă sub acțiunea propriei sale greutate (fig. 85), diferența de presiune este

$$\Delta P = \langle H \rangle \cdot \rho \cdot g \quad (361)$$

unde  $\langle H \rangle$  este denivelarea hidrostatică medie, iar  $g$  accelerația gravitației. Astfel, ecuația (360) capătă forma simplă:

$$\eta = K' \cdot \rho \cdot t \quad (362)$$

unde constanta  $K'$  depinde exclusiv de geometria viscozimetruului cu capilar. Ținând seama de ecuația (362), viscozitatea relativă, definită în paragraful 8.2.1, se dă după cum urmează:

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_0} = \frac{\rho_s}{\rho_0} \cdot \frac{t_s}{t_0}. \quad (363)$$

Deoarece densitatea soluției diluate de polimer nu diferă prea mult de aceea a solventului utilizat, în general, nu este necesar să se determine densitatea ei, cele două densități pot fi considerate practic egale. Ca urmare, relația (363) se reduce la:

$$\eta_r \cong \frac{t_s}{t_0}. \quad (364)$$

Deoarece viscozitatea relativă și viscozitatea specifică sînt mărimi adimensionale, viscozitatea intrinsecă  $[\eta]$  are dimensiunile inversului concentrației, adică ml/g sau dl/g.

Denumirea de viscozitate intrinsecă a fost folosită prima dată de E. K r a - e m e r. La conferința internațională de polimeri (I. I. P A C.) din 1952, a fost adoptată denumirea de *număr limită de viscozitate* pentru  $[\eta]$  care de altfel nu are dimensiunile unei viscozități; la aceeași conferință s-a mai stabilit pentru  $\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_0}$  denumirea de *raport de viscozitate*, iar pentru  $\eta_{sp}/c$  aceea de *număr de viscozitate*.

Practic, viscozitatea intrinsecă poate fi determinată prin extrapolarea uneia din curbele:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = f(c)$$

sau

$$\frac{1}{c} \ln \frac{\eta_s}{\eta_0} = \frac{1}{c} \ln \eta_r = f(c), \text{ pentru } c \rightarrow 0.$$

În domeniul soluțiilor diluate de polimeri, graficele se identifică cu niște drepte. Acestea au pante diferite, dar prin extrapolare la concentrația  $c = 0$ , se întîlnesc în același punct de pe ordonată (fig. 83). Ordonata la origine a punctului comun, obținut prin extrapolare, reprezintă viscozitatea intrinsecă.

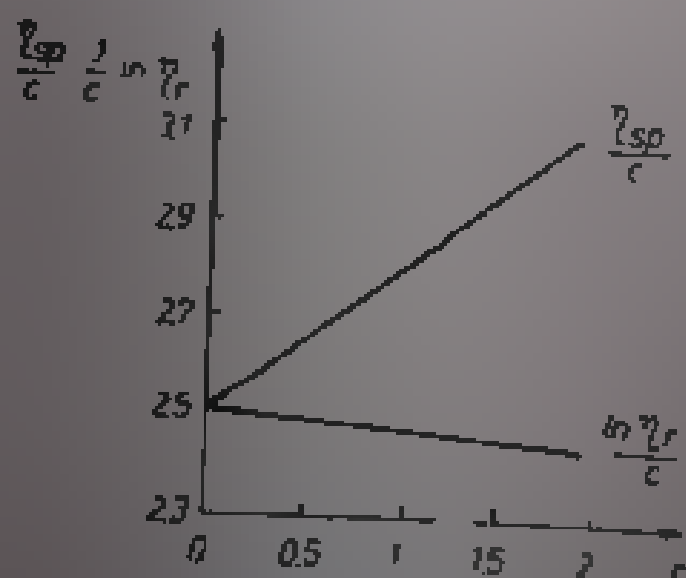


Fig. 83 Determinarea mărimii  $[\eta]$  în cazul unor soluții de polistiren în toluen [31].

Intersecția celor două drepte pe axa ordonatelor este determinată prin dezvoltarea în serie a funcției logaritmice:

$$\ln \frac{\eta_s}{\eta_0} = \ln (1 + \eta_{sp}) = \eta_{sp} - \frac{\eta_{sp}^2}{2} + \dots$$

unde termenul la pătrat și termenii de ordin superior lui  $\eta_{sp}$  devin neglijabili în raport cu primul termen, atunci cînd concentrația soluției tinde către zero. Definițiile și nomenclatura acceptate pentru viscozitatea soluțiilor polimerice sînt redată sistematic în tabelul 8, 32, 33.

polimerului și variază neliniar cu concentrația soluției. Aceste interdependențe particulare se manifestă diferit la concentrații mari și la concentrații mici ale polimerului, în raport cu partenerul micromolecular, de altfel, așa se explică și distincția ce se face între soluțiile concentrate și cele diluate.

Atributul *diluat* se folosește, de regulă, în cazul soluțiilor macromoleculare care conțin mai puțin de 1 g de polimer la 100 ml soluție. La astfel de concentrații, în soluțiile substanțelor de masă moleculară mică, moleculele solute nu interacționează practic una cu alta. Macromoleculele din soluție care conțin cel mult 0,5 g polimer la 100 ml soluție interacționează, formând asocieri asocierea de acest gen face necesară extrapolarea la datele obținute pentru aceste cazuri.

Se constată concret că incorporarea unui polimer relativ viscos unui solvent de viscozitate mică mărește viscozitatea sistemului ca și cum ar adăuga unei cantități foarte mici de polimer produce o creștere puternică a viscozității. Astfel, viscozitatea unei soluții foarte diluate a unui polimer cu masă moleculară ridicată poate fi de 10-20 de ori mai mare decât viscozitatea solventului.

Delimitarea soluțiilor polimer diluate de cele concentrate se poate face de scopul urmărit printr-o asemănătoare a termenilor folosiți pentru un timp în care lucrează cu vopsele. O soluție concentrată 5-12% este foarte diluată pe când pentru un cercetător reologic care măsoară viscozitatea caracteristică a unui sistem linar cu o compoziție macromoleculară o concentrație de 1% este relativ mare [29]. Interacțiunile moleculare pot fi considerate cîtenu esențial în această delimitare. Astfel în unele clasificări soluțiile se consideră concentrate dacă moleculele dizolvantului interacționează sensibil. În soluțiile polimerice, această interacție crește rapid.

Ferry sugerează să se considere ca fiind concentrate soluțiile cu viscozitatea relativă mai mare decât 100.

Soluțiile concentrate sînt subdivizate, la rîndul lor, în mod convențional, în soluții cu concentrație moderată și soluții foarte concentrate. Acestea din urmă includ soluții care conțin o fracție volumică de polimer de circa 0,3 sau mai mult. Tot din această categorie fac parte și sistemele plastificate.

Practic, valorile viscozității soluțiilor polimerice concentrate nu se calculează pe baza unor ecuații, ci se obțin direct din grafice și tabele de date verificate.

Rolul soluțiilor polimerice concentrate în activitatea practică economică este deosebit de important, este suficient să menționăm că din clasa acestora fac parte nenumăratele lacuri și vopsele, cu utilizări de neîmlocuit în tehnica modernă. Concentrația mare creează o serie de avantaje în utilizarea practică a acestor soluții, consumul de solvent în realizarea lor este relativ redus, iar îndepărtarea acestuia nu presupune eforturi mari. Viscozitatea mare a soluțiilor de polimeri, de tip lac sau vopsea, împiedică sedimentarea pigmentelor. De asemenea, la concentrații mari, apare mai net fenomenul de forfecare propriu soluțiilor cu solventi buni, contribuind la îmbunătățirea procedurilor tehnologice de depunere și de aderență a vopselelor pe diverse suprafețe.

## 8.2. Procedee și metode viscozimetrice

### 8.2.1. Mărimi caracteristice în determinarea viscozității unor sisteme

În studiul viscozimetric al soluțiilor de polimeri sînt definite și se utilizează marimi care își capătă o incontestabilă confirmare în inevitabila confruntare dintre teorie și practică. Una din mărimile de primă importanță în investigarea

teorie teoretică, concordantă prin concluziile sale cu comportarea fizică reală a unui lanț macromolecular, presupune atribuirea unui volum finit fiecărei entități astfel încât să se excludă încălcarea principiului impenetrabilității (spațiul ocupat de o entitate structurală nu poate fi ocupat în același timp și de altă entitate).

O consecință imediată decurgând din respectarea acestui principiu elementar este determinată de luarea în considerare a forțelor repulsive sau, ceea ce este totuna, considerarea influenței acestor forțe asupra sferei de coordinație a ghemului statistic macromolecular; dimensiunile proprii ghemului statistic sînt mai mari decît cele calculate cînd se ignoră efectele repulsiei entităților structurale.

Rezultatele obținute sînt mai conforme realității dacă se ține seama atît de forțele atractive dintre verigi, cît și de cele dintre verigi și moleculele de solvent. În cadrul teoriilor elaborate de Flory și Fox [27], sau de Zimm, Stockmayer și Fixman [28], sînt indicate și folosite metode simple de calcul prin care se ajunge la cîteva expresii cantitative privind contribuția acestor efecte.

Considerînd că dimensiunile liniare ale unui lanț macromolecular real ar trebui să fie potrivit calculatelor cu corecții, de  $\alpha$  ori mai mari decît cele rezultate din teoriile care neglijează preponderanța forțelor repulsive, Flory și Fox au stabilit ecuația „gonflării” sau a „îmbibării” ghemului macromolecular. Teoria dezvoltată și îmbunătățită de Stockmayer, Zimm și Fixman conduce la stabilirea unei *ecuații de stare a macromoleculei îmbibate*:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = D_0 \psi M^{\frac{1}{2}} \left( 1 - \frac{\Theta}{T} \right) \quad (351)$$

unde  $\alpha$  este parametrul gonflării, iar  $D_0$  un coeficient independent de mîsa moleculară  $M$  a polimerului.

Ecuația (351) permite să se constate că efectele de volum în circumstanțele menționate sînt nemulocit legate de valoarea coeficientului de virial  $A_2$ . Soluția de polimer are o comportare cvasideală atunci cînd factorul  $\left( 1 - \frac{\Theta}{T} \right)$  se anulează, adică atunci cînd în punctul  $\Theta$ , efectele de volum se compensează sau, ceea ce este totuna, cînd  $\alpha = 1$ .

Teoriile elaborate cu privire la comportarea macromoleculelor în soluții evidențiază faptul că efectele de volum apărute ca manifestări ale repulsivității verigilor de lanț se repercutează nu numai asupra dimensiunilor medii ale macromoleculelor, ci și asupra proprietăților hidrodinamice ale acestora.

Din remarcarea rezultatelor teoretice obținute de Flory, ca și din confruntarea cu faptele experimentale a diverselor teorii elaborate în legătură cu comportarea fizică a macromoleculelor în soluții, se pot trage și alte concluzii interesante referitoare la influențele reciproce la nivelu micro- și macromoleculelor din soluțiile de polimeri. Astfel, se poate constata că parametrul termodinamic  $\left( 1 - \frac{\Theta}{T} \right)$  intervine atît în expresia coeficientului  $A_2$ , reflectînd caracterul interacțiunilor moleculare, cît și în ecuația gonflării lanțului macromolecular izolat, pentru a evidenția interacțiunile care au loc în intimitatea ghemului macromolecular îmbibat cu macromoleculele solventului.



care reprezintă, de fapt, căldura de dizolvare,  $z \cdot Q_s(1,2)$ , raportată la o unitate monomerică.

Dacă se ia în considerație și *entropia de solvatare*, adică dacă se scrie:

$$\Delta E(1,2) = \Delta U(1,2) - T \cdot \Delta S^*(1,2), \quad (346)$$

energia de interacțiune devine:

$$\varepsilon = \frac{z \cdot \Delta E(1,2)}{kT} = \frac{z \cdot \Delta U(1,2)}{kT} - \frac{z \cdot \Delta S^*(1,2)}{k} = \frac{a}{kl} - b. \quad (347)$$

Prin urmare, al doilea coeficient de virial se poate exprima sub forma:

$$A_2 = \frac{v^2}{2l_1} \left( 1 + 2b - \frac{2a}{kl} \right) - \frac{v^2(1+2b)}{2V_1} \left[ 1 - \frac{2a}{k(1+2b)T} \right]. \quad (348)$$

Făcând înlocuirile

$$\frac{1}{2} = \frac{1+2b}{2}$$

și

$$\Theta = \frac{2a}{k(1+2b)}$$

se ajunge la expresia finală a celui de-al doilea coeficient de virial:

$$A_2 = \frac{v^2}{l_1} \cdot \psi \left( 1 - \frac{\Theta}{T} \right) \quad (349)$$

Se observă că în constanta  $\Theta$  sînt incluse atât căldura cît și entropia de solvatare, în timp ce constanta  $\psi$  depinde numai de entropia de solvatare, corespunzătoare unei vergi de lanț macromolecular.

**7.3.2.2. Caracterul interacțiunilor moleculare relativ la ajutorul celui de-al doilea coeficient de virial - Temperatura  $\Theta$**

Ecuația (349) sintetizează unul din aspectele principale ale teoriei Flory-Huggins, conținând totodată și câteva consecințe imediate. Astfel, se poate arăta cu ajutorul ei că în solvenți buni, dizolvarea polimerului este însoțită de o energie liberă de solvatare negativă. Se admite, prin urmare, că efectul termic al dizolvării ( $z(1,2)$ ) este pozitiv și, ca atare, mărimea  $T \cdot \Delta S^*(1,2)$  este pozitivă, înît descrescerea energiei  $\Delta U(1,2) = Q_s(1,2)$  să nu poată fi compensată.

Asadar coeficientul  $A_2$  este întotdeauna pozitiv, ca o ilustrare a caracterului predominant repulsiv al forțelor intermacromoleculare, interesante în special prin natura lor entropice.

În cazul soluțiilor de polimeri cu solvenți buni, în care concentrația macromoleculilor este relativ mare, posibilitatea modificărilor de conformație a lanțurilor se restrînge sensibil. Forțele intermacromoleculare acționează, în această conjuncție, în direcții le după care se efectuează mișcarea termică a lanțurilor macromoleculare manifestînd un pregnant caracter repulsiv.

Este interesant și util, sub raportul confruntării teoriei cu experiența, să se distingă, în ecuația (337), contribuția entropiei de configurație de entropia interacțiunilor la nivelul elementelor învecinate din soluție.

În acest sens, printr-un calcul simplu, se ajunge la o relație definitorie pentru potențialul termodinamic chimic al solventului [20].

$$\Delta \mu_1 = -T \cdot \Delta \bar{S}_1^* + RT \epsilon \bar{v}_2^2. \quad (338)$$

stabilindu-se astfel că în compunerea sa intră contribuția entropiei de configurație, reprezentată de obicei prin entropia de configurație parțial molară relativă a solventului în soluție.

$$\Delta \bar{S}_1^* = -R \left[ \ln(1 - v_2) + \left( 1 - \frac{1}{x} \right) v_2 \right], \quad (338')$$

precum și conținutul în căldură parțial molară relativă sau, cum se mai spune, căldură de diluție:

$$\bar{Q}_1 = RT \epsilon \bar{v}_2^2. \quad (338'')$$

Variația potențialului chimic al polimerului dizolvat  $\mu_2$  față de potențialul chimic al polimerului pur  $\mu_2^0$  se exprimă diferențând energia liberă  $\Delta F$  în raport cu  $n_2$ :

$$\Delta \mu_2 = \mu_2 - \mu_2^0 = RT [\ln v_2 - (x-1)(1-v_2) + \epsilon \cdot x(1-v_2)^2]. \quad (339)$$

Din expresiile potențialelor chimice se deduc teoretic mărimi nemijlocit accesibile experienței. Una din aceste mărimi este activitatea  $a_1$  a solventului, pentru care se și confirmă experimental valabilitatea relației:

$$\ln a_1 = \frac{1}{RT} (\mu_1 - \mu_1^0) = \ln(1-v_2) + \left( 1 - \frac{1}{x} \right) v_2 + \epsilon \cdot \bar{v}_2^2. \quad (340)$$

Activitatea chimică a solventului se exprimă dealtfel, în funcție de tensiunea elastică  $p_1$  a vaporilor aflați deasupra soluției și de tensiunea de vapor  $p_1^0$  a solventului pur, în concordanță cu legea lui Raoult, sub forma:

$$a_1 = \frac{p_1}{p_1^0}. \quad (341)$$

dacă sistemul se consideră ideal.

În aproximația presupusă de această definiție, se identifică vaporii cu gazul ideal.

### 7.3.2. Implicații și consecințe ale teoriei Flory-Huggins

#### 7.3.2.1. Ecuația de stare sub formă virială pentru o soluție macromoleculară

O altă mărime cu implicații deosebite în studiul termodinamic al soluțiilor de polimeri este presiunea osmotică. Estimarea presiunii osmotice  $\Pi$  a unei soluții cu un component macromolecular are la bază următoarea relație termodinamică [24] echivalentă, în acest caz, cu o ecuație de stare, adecvată

### 7.3.1.3. Căldura și energia liberă de amestec

În procesul dizolvării unui polimer amorf într-un solvent, este necesar să se ia în considerare atât fenomenul de solvatare, cât și efectul termic sau *căldura de amestec*  $Q_a$ . În condițiile realizării unui asemenea sistem binar, ce poate fi conceput ca o rețea tridimensională convenabilă unei examinări fizico-structurale eficiente, căldura  $Q_a$  apare ca o consecință a trei tipuri de interacțiuni concordante cu posibilitățile de contact ale diferitelor entități structurale (unitățile repetabile ale lanțurilor macromoleculare și moleculele solventului). Se disting astfel:

- contacte între moleculele de solvent (1,1);
- contacte între entitățile structurale (2,2);
- contacte eterogene (1,2) între molecule de solvent și entități structurale de lanț.

Considerând  $E(1,1) + E(2,2) + E(1,2)$  energiile de contact proprii interacțiunilor elementelor perechi, posibile într-un sistem structural din sistem, se poate exprima, cu ajutorul variației  $\Delta E(1,2)$  la asocierea unei perechi, după cum urmează [23]:

$$\Delta E(1,2) = E(1,2) - \frac{1}{2} [E(1,1) + E(2,2)] \quad (327)$$

La baza acestei relații se află ecuația stoechiometrică:

$$E(1,1) + E(2,2) = 2 E(1,2).$$

obținerea soluției putînd fi identificată cu o reacție chimică în care legăturile de tipul (1,2) sînt formate din legături de tipul (1,1) și (2,2), în proporții egale.

Admițînd că la realizarea contactelor de acest fel, căldura degajată poate fi pusă pe seama variației  $\Delta E$  a energiei de interacțiune, se poate determina căldura de amestec  $Q_a(1,2)$  aferentă contactelor de tip (1,2), știind că variația căldurii de amestec este egală și de semn contrar cu variația energiei  $\Delta E(1,2)$ .

$$Q_a(1,2) = -\Delta E(1,2). \quad (328)$$

Dacă în soluție se găsesc  $P_{1,2}$  perechi de entități structurale între care contactele sînt de tipul (1,2), atunci *energia de contact* la asocierea acestor entități în soluție este dată de formula:

$$\Delta U = P_{1,2} \cdot \Delta E(1,2). \quad (329)$$

Numărul  $P_{1,2}$  al perechilor eterogene se calculează folosind modelul de rețea imaginat pentru realizarea soluției. Probabilitatea de a găsi în imediata vecinătate a unei verig. de lanț molecule de solvent este aproximativ proporțională cu fracția de volum  $v_1$  a solventului în soluție.

Cu excepția unităților terminale ale lanțurilor macromoleculare, toate celelalte verigi elementare se găsesc în contact cu  $z - 2$  molecule de solvent; verigile extreme se află în contact cu  $z - 1$  molecule. Cu aceste precizări, numărul perechilor eterogene  $P_{1,2}$  poate fi exprimat cu ajutorul relației.

$$P_{1,2} = v_1 \cdot n_2 \cdot [(z - 2)v + 2] \approx z \cdot n_2 \cdot x \cdot v_1. \quad (330)$$

Avînd în vedere proporționalitatea existentă între fracțiile de volum  $v_1$  și  $v_2$  și respectiv, numerele  $n_1$  și  $n_2$  de entități structurale din soluție:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{v_2}{v_1}, \quad (331)$$

plitoare ale acestei teorii [21, 22]:

$$W = \frac{1}{n_2!} \cdot \prod_{i=1}^{n_1} w_i. \quad (317)$$

În expresia probabilității statistice globale a modurilor de dispunere a macromoleculelor în rețea, se consideră că toate macromoleculele introduse în celule, rînd pe rînd, sînt identice.

Probabilitatea ca o celulă, arbitrar aleasă, să fie liberă este dată de relația:

$$1 - w_i = \frac{n - ix}{n} = 1 - \frac{ix}{n}. \quad (318)$$

În estimarea mărimii  $w_i$ , nu se ține însă seama de faptul că fiecare verigă de lanț este înconjurată, în primul rînd, de verigile macromoleculei din care face parte ea însăși. În această situație, chiar la o diluție extremă, în care  $ix/n$  din relația (318) nu devine prea mică, dat fiind că în macromoleculă chimic statistic, concentrația volumică a verigilor de lanț rămîne totuși suficient de mare, mărimea  $ix/n$  se află în acest caz în buna concordanță cu gradul de ocupare a celulelor rețelei, adică cu probabilitatea  $w$ . Observațiile făcute pînă aici permit un nou mod de exprimare a probabilității în relația (316) și anume:

$$w_i = (n - ix) \left( \frac{n - 1}{n} \right)^{z-1} \quad (319)$$

Parametrul coordonativ  $z$  apare în expresia probabilității  $w_{i+1}$  prin mărimea  $z - 1$ , introdusă cu ocazia stabilirii relației (316); această substituție a parametrului  $z$  nu afectează însă prin eroare semnificative rezultatele, dat fiind faptul că  $z - 1$  apare la o putere al cărei exponent  $z - 1$  este relativ mare.

Expresia probabilității  $w_i$  poate fi simplificată și restrînsă prin dezvoltarea în serie a cantității  $\ln \left( 1 - \frac{ix}{n} \right)$ , după cum urmează:

$$w_{i+1} = \frac{(n - ix)!}{[n - (i + 1)x]!} \cdot \left( \frac{z - 1}{n} \right)^{z-1}. \quad (320)$$

Calculul produsului  $\prod_{i=1}^{n_1} w_i$  permite să se exprime probabilitatea  $W$ , sub forma:

$$W = \frac{n!}{n_2! (n - xn_2)!} \cdot \left( \frac{z - 1}{n} \right)^{n_2(z-1)}. \quad (321)$$

Aplicarea relației  $S = k \cdot \ln W$  conduce, în cadrul teoriei elaborată de Flory și Huggins la exprimarea *entropiei de configurație* a soluției macromoleculare, sub forma:

$$S_c = -k \left[ n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + xn_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + xn_2} - n_2(x - 1) \ln \frac{z}{e} \right]. \quad (322)$$

$\Omega$  indică aici numărul configurațiilor posibile într-o n-arostare dată, adică, în cazul de față, numărul total al modurilor de aranjare a celor  $n_1$  molecule identice de solvent și  $n_2$  molecule de substanță dizolvată în rețeaua dată. Dacă din  $n = n_1 + n_2$  celule elementare  $\Omega$  poate fi considerat chiar numărul de combinații a  $n$  elemente luate câte  $n_1$ , adică:

$$\Omega = C_n^{n_1} = \frac{n!}{n_1! \cdot n_2!} \quad (315)$$

Entropia de amestec depășește cu mult entropia  $S_{\text{sol}}$  a sau alteia dintre componente.

Dacă se ține seama în relația (314) de expresia (315) lui  $\Omega$  din (315) și se folosește, pentru simplificare, formula de aproximație a lui Stirling:

$$\ln n! = n \cdot \ln n - n,$$

se obține entropia de amestec a soluției în funcție de fracțiunile molare ale cule de solvent, respectiv de solut:

$$\Delta S_m = -k \left( n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \quad (313')$$

sau, prin intermediul fracțiilor molare:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \text{ și } N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

se obține

$$\Delta S_m = -k (n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2),$$

regăsindu-se astfel relația (313).

În pofida aproximațiilor făcute în efectuarea calculilor, relația (313) stabilită pentru entropia de amestec a soluției ideale, prezintă însă un grad mare de generalitate — ea este aplicabilă chiar și în cazul soluțiilor cu molecule simple, ale căror componente comportă specii moleculare diferite morfologic.

#### 7.3.1.2. Entropia de amestec a soluțiilor polimerice

Studiul termodinamic statistic al soluțiilor macromoleculare trebuie să aibă în vedere interacțiunile moleculelor polimerice cu macromoleculele solventului, precum și implicațiile diferenței dintre dimensiunile acestora, știut fiind că macromolecula este de mii de ori mai mare decât molecula ordinară. Forțele intermoleculare întinse la nivelul elementelor structurale ale unei astfel de soluții au efecte complicate de modal manifestării lor, atât ca interacțiuni ale micromoleculelor solventului cu verigile de lanț, cât și ca interacțiuni caracteristice uneia sau alteia din conformațiile macromoleculare posibile.

Lanțul macromolecular poate fi considerat un sistem alcătuit din  $\nu$  segmente, ca unități repetabile. Entitatea structurală considerată în studiul amestecurilor este de faptă convențional ca fiind aceea parte a moleculei polimerice care are nevoie de același spațiu în rețea, ca și o moleculă de solvent. În limitele acestei convenții, un segment și o moleculă de solvent se pot înlocui reciproc în rețeaua dată. O soluție polimerică impune caracteristic obligativitatea dispunerii neîntrerupte a celor  $\nu$  segmente ale unui lanț în celulele rețelei (fig. 80). Succesivă dispunere segmentelor unui lanț în celule este impusă

unde  $E_a$  reprezintă energia de activare a curgerii viscoase. Reprezentînd grafic dependența logaritmului viscozității ( $\log \eta$ ) în funcție de inversul temperaturii ( $1/T$ ) (fig. 78) se obține o dreaptă.

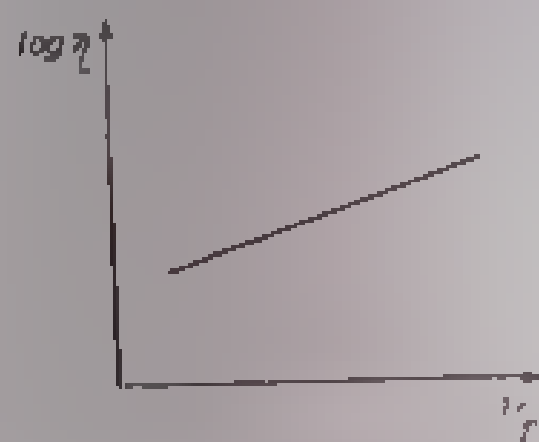


Fig. 78 Dependenta viscozității de temperatură.

La o formă asemănătoare a dependenței viscozității de temperatură, exprimată prin relația (312) și argumentată riguros din punct de vedere fizic, a ajuns și Arrhenius, pe cale empirică.

### 7.3 Teoria termodinamic-statistică a soluțiilor polimere diluate

Studiul caracteristicilor fizice ale soluțiilor polimere diluate prezintă un interes deosebit, dată fiind natura interdependențelor existente între viscozitatea soluției și particularitățile structural-conformaționale ale macromoleculelor soluției.

Teoriile elaborate în scopul elucidării mecanismului de interacțiune a macromoleculelor cu macromoleculele solventului relevă rolul specific al diferiților parametri de configurație și repercutarea acestora în corelarea unor importante funcții termodinamice caracteristice.

Interacțiunile inter- și intramoleculare, efectele de volum și caracteristicile geometrice ale conformațiilor macromoleculare sînt examinate, totodată, la nivelul acestor teorii și în strînsă concordanță cu proprietățile hidrodinamice ale soluțiilor polimere diluate, ca sisteme binare cu un component macromolecular.

Starea fizică cu asindependentă a moleculelor polimere din soluțiile extrem de diluate poate fi caracterizată foarte elocvent de funcții termodinamice caracteristice. *Entropia de amestec a polimerului cu solventul* este o asemenea funcție cu un pronunțat caracter probabilistic și cu o deosebită eficiență în investigarea stărilor termodinamice ale sistemului binar considerat. Calculul acestei entropii se poate efectua în baza metodelor generale ale mecanicii statistice, fără a se apela la modele și analogii complicate; modelul imaginat pentru o reliefare fizică mai concludentă a diferitelor interdependențe de către Flory și Huggins [17, 18], cunoscut ca *model bidimensional pseudorectangular*, constituie una din premisele de bază ale dezvoltării teoriei elaborate de ei. Teoria Flory-Huggins permite calculul funcțiilor termodinamice caracteristice pentru soluțiile polimere diluate, prezentînd interes totodată și prin situarea ei la baza altor teorii statistice cu același obiect, cum ar fi, de exemplu, teoria Flory-Krigbaum [19].

Modelul de rețea are caracteristic — în funcție de particularitățile geometriei rețelei — așa-numitul *număr de coordinație*, sau *parametru coordinațional*,  $z$ ; acesta este chiar numărul celulelor elementare nemijlocit vecine celei din

Viteza moleculei în cazul  $U^* = 0$ , constituie așa-numita *viteză fundamentală*  $v_0$ :

$$v_0 = \frac{\delta}{t_0} \quad (303)$$

ea fiind de ordinul  $10^8 \text{ cm/s}$ , se constată, prin urmare, că în absența barierei de potențial, această migrație se face cu o viteză comună cu cea cinetică a gazelor.

Frecvența sau numărul salturilor în unitatea de timp este determinată atât de numărul golurilor cât și de înălțimea barierei  $U^*$  potențial  $U^*$ , la o temperatură  $T$ :

$$v_s = n_s \cdot A \cdot \exp \left( - \frac{U^*}{kT} \right) \quad (304)$$

Salturi de acest tip se produc în toate direcțiile iar ansamblul lor se identifice cu *difuzia moleculară* în sistemele lichide.

De reținut caracterul dependenței difuziei moleculare de temperatură, adică creșterea acesteia cu temperatura după o lege exponențială (304).

### 7.2.2. Viscositatea lichidelor

Dacă lichidul se află, la un moment dat, într-un câmp de tensiuni de forfecare, bariera de potențial se deformează în sensul forțelor externe relativ mari, căpătînd forma ilustrată în figura 77, adică saltul moleculei este considerat arbitrar de la stînga la dreapta.

În această situație, lichidul prezintă fenomenul de *diffuzie moleculară forțată*.

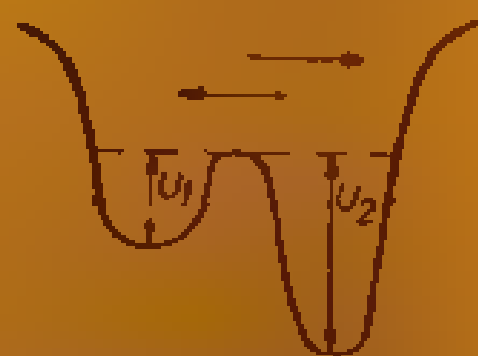


Fig. 77. Dependența barierei de potențial în poziția moleculei aflate în apropierea unui gol în funcție de forțele externe de forfecare.

Încercînd din poziția corespunzătoare energiei de activare  $U_1$  în cea corespunzătoare energiei  $U_2$ , molecula cîștigă o energie de activare  $\Delta E_a = U_2 - U_1$ . Așadar, acțiunea forțelor externe modifică barierele de potențial, care devin mai înalte în sensul opus tensiunilor de forfecare.

Forțele de forfecare, sau de alunecare, se transmit și stratului următor intervenînd printr-un mecanism analog celui descus mai înainte, din aproape în aproape, se ajunge la deplasarea macroscopică a lichidului. Se observă că alunecarea unui strat pe altul se face datorită unei diferențe de viteză a acestora; se definește astfel *viteza medie relativă*:

$$\langle v \rangle = \frac{dv}{dx} \cdot \delta \quad (305)$$

Viteza  $\langle v \rangle$  este însă proporțională cu forța  $F$  care determină curgerea, încît se poate scrie că

$$\langle v \rangle = v_1 \cdot F \quad (306)$$

unde  $v_1$  reprezintă *mobilitatea* moleculei sau entității structurale. Conform definiției tensiunii de forfecare  $\tau$ , exprimată prin raportul dintre forța  $F$  și aria  $\delta^2$  care revine unei molecule implicate în această deformare,



Caracterele stării lichide se pot manifesta și sub temperatura de topire, astfel, unele lichide pot fi aduse lent în stare subrăcită, sub punctul de topire, fără ca în ele să apară tendințe de ordonare specifică structurilor cristaline.

Scăderea energiei termice, ca urmare a micșorării temperaturii, face ca acțiunea forțelor de coeziune să devină preponderentă. La o subrăcire destul

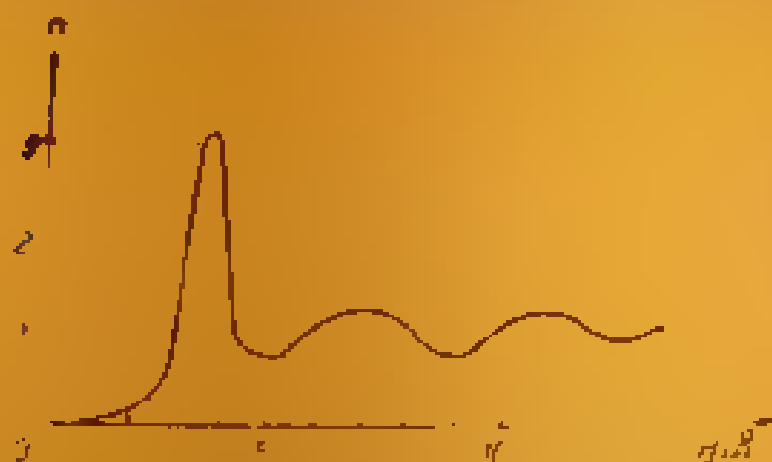


Fig. 75. Curba tipică de repartiție a moleculelor în raport cu o moleculă dată. Aceasta reprezintă probabilitățile ca moleculele învecinate unei molecule date să se găsească la anumite distanțe față de aceasta)

de pronunțată, mișcarea moleculelor poate slăbi atât de mult încât cristalinitatea, adică tendința de cristalizare să se anuleze.

Se știe, de asemenea, că forțele de coeziune conferă mediului o rezistență mecanică sporită, comparabilă cu cea a corpurilor solide cristaline. Lichidele subrăcite și aduse într-o asemenea stare constituie așa numitele *sisteme vitroase* sau, pur și simplu *sticle*. Rețeaua de atomi caracteristică structurilor sticloase își datorează stabilitatea forțelor de valență asimilabile legăturilor ionice din cristale; rețelele lichide prezintă însă foarte multe irregularități structurale, redând doar forma „înghețată” a dezordinii din topitură. Moleculele unor alcooli polivalenți, ca glicerina sau glicolul, în stare subrăcită sticloasă sînt legate prin aceiași punți de hidrogen ca și în cristale, numai că lor le lipsește ordinea caracteristică cristalelor.

Aspectele anterior semnalate, referitoare la caracterile generale ale stării lichide, se bazează, în mare măsură, pe rezultatele unor analize structurale experimentale. În acest sens, difracția razelor X în lichide constituie o metodă utilizată frecvent și cu deosebită eficiență în elucidarea particularității fizico-structurale. Cu mijloacele acestei metode, se dovedește că probabilitatea de a găsi o moleculă oarecare la o anumită distanță față de o moleculă reper poate fi redată de o curbă de forma ilustrată în figura 75. Se observă că moleculele din imediata vecinătate a moleculei considerate se află la o distanță determinată, echivalentă cu interdistanța atomilor sau ionilor în cristale, însă cele mai îndepărtate, aflate la câțiva angströmi, sînt dispuse dezordonat, dispărînd astfel ordinea în apropiere, caracteristică microdomeniului moleculei reper.

Experimental, se demonstrează că la creșterea temperaturii, urmărind curbă repartiției densității moleculelor în raport cu o moleculă dată, această dezordine este din ce în ce mai pronunțată, cînd se tînde spre temperatura critică.

## 7.2 Teorii referitoare la structura și la viscozitatea lichidelor

Mecanismul curgerii și corelării sale cu rezistența viscoasă manifestată de un lichid, comportă un studiu strîns legat de procesul difuziei moleculare și o interpretare bazată pe cunoașterea aprofundată a particularităților sale

În cazul unei tensiuni de întindere constantă, deformația de întindere se exprimă prin ecuația

$$\gamma = \frac{\tau_0}{G} + \frac{\tau_0}{\eta} \cdot t = \frac{\tau_0}{G} + \frac{\tau_0}{\eta^{(a)}} \cdot t \quad (296)$$

Aici, în locul viscozității la forfecare  $\eta = \tau \cdot G$ , apare viscozitatea de întindere

$$\eta^{(a)} = \tau \cdot G. \quad (297)$$

Între  $\eta^{(a)}$ ,  $\eta$  și coeficientul lui Poisson  $\sigma$  există următoarea legătură:

$$\eta = \tau \cdot G = \tau_0 \cdot G; \quad \frac{\eta^{(a)}}{\eta} = \frac{G}{G} = 2(1 + \sigma).$$

Pentru o substanță incompresibilă,  $\sigma = 1/2$  și prin urmare:

$$\eta^{(a)} = 3\eta$$

Răspunsul elastic întârziat, în raport cu o tensiune, poate fi reprezentat în condiții optime de legătură în paralel cu resortului elastic, echivalentul cu piston, amplut cu un lichid viscos avînd rol de amortizor (acesta este de fapt un element Kelvin sau Voigt (fig. 74). Amortizorul acționează ca o rezistență, la stabilirea echilibrului resortului (fig. 70 d). Răspunsul elastic întârziat este descris de următoarea ecuație diferențială:

$$\eta \frac{d\gamma}{dt} + G \cdot \gamma = \tau. \quad (298)$$

Data o tensiune este aplicată la un moment  $t_0$  și înlăturată la momentul  $t_1$ , deformația și timpul respectiv se leagă prin ecuația:

$$\gamma = \frac{\tau}{G} \left( 1 - e^{-\frac{G}{\eta} \cdot t} \right) = \frac{\tau}{G} \left( 1 - e^{-\frac{t}{t_r}} \right), \quad (299)$$

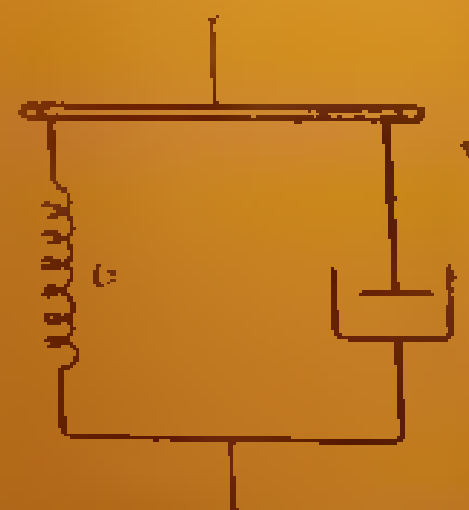
Curba care reprezintă această dependență este de tipul celei indicate în figura 70 d. Mărimea  $t_r$  reprezintă *timpul de întârziere* al materialului.

Cînd tensiunea se anulează, proba revine lent la forma inițială ( $\gamma = 0$ ), după o lege exponențială

$$\gamma = \gamma_0 e^{-\frac{t}{t_r}}.$$

(300) Fig. 74. Lawrie Voigt.

Deci, sub tensiune constantă, un element elastic întârziat se relaxează exponențial, pînă la forma corespunzătoare stării sale de echilibru, cu o viteză determinată de timpul de întârziere, tot așa după cum în cazul unui element Maxwell, tensiunea se relaxează exponențial, la deformare constantă, cu o viteză determinată de timpul său de relaxare.



După un timp

$$\gamma = \frac{\eta}{G} \tau$$

(293)

tensiunea scade de  $e$  ori și în acest caz, raportul  $\eta/G$  este cunoscut ca timp de relaxare al materialului considerat. Ecuația (291) se poate exprima, în acest context, și în funcție de timpul de relaxare  $t_r$ , astfel încît

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \cdot \frac{d\tau}{dt} + \frac{1}{t_r G} \gamma \quad (291')$$

Relaxarea maxwelliană a tensiunii poate fi reprezentată grafic în două moduri [13], redată schematic în figura 72. Se observă că variația timpului de relaxare nu afectează forma curbei deplasînd-o doar orizontal de-a lungul axei corespunzătoare acestor variații.

Altă experiență simplă constă în aplicarea unei forțe constante instantanee unui corp maxwellian, la un moment  $t = 0$ . Prin urmare, într-un interval de timp foarte scurt, tensiunea crește de la 0 la  $\tau_0$  ceea ce face ca  $d\gamma/dt$  să se caracterizeze printr-o valoare foarte ridicată. În ecuația (291),  $\frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt}$

este cu mult mai mare decît  $\frac{1}{t_r G} \gamma$ , decît ultimul termen poate fi neglijat.

În aceste condiții, ecuația (291) devine:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \cdot \frac{d\tau}{dt}$$

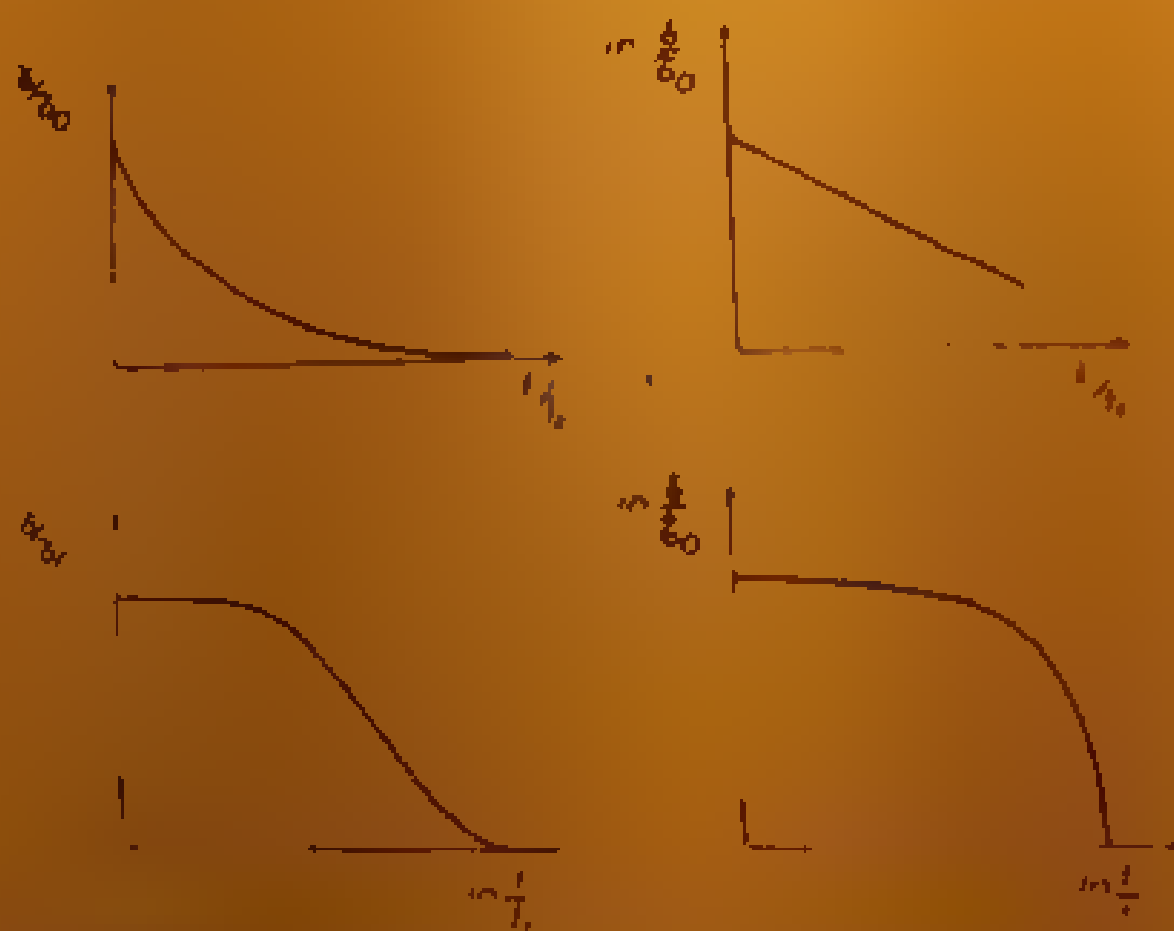


Fig. 72. Relaxarea maxwelliană a tensiunii la o tîndere constantă

(pentru intervale de timp mult mai scurte decît timpul de relaxare), integrarea ultimei ecuații conduce la:

$$\gamma = \frac{1}{G} \tau_0$$

lăsat în repaus după agitare) se obține tabloul fenomenelor reologice care însoțesc gelificarea traotropică și care se prezintă sub forma dată în figura 69.

Se observă că solul se comportă ca un fluid newtonian imediat după agitare (la momentul  $t_0 = 0$ ) și în cazul unor tensiuni de forfecare  $\tau$  mici.

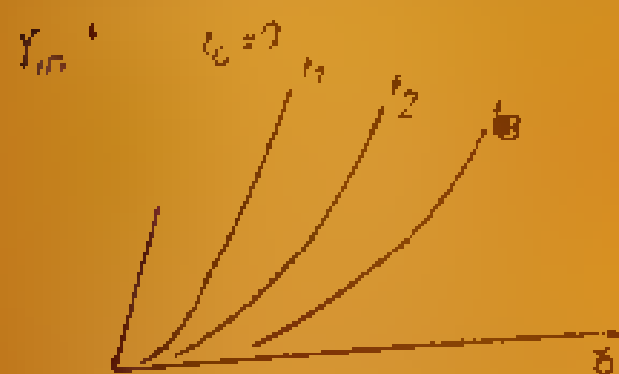


Fig. 69. Diagrama care arată fenomenul traotropiei în cazul gelificării traotrope a soluțiilor de celuloză în glicerină.

procesul de gelificare determină atât mărirea pantei tangentei inițiale, cât și apariția unei limite de curgere.

### 6.4.3. Comportarea viscoelastică

Se constată că unele materiale, cum sunt, de exemplu, rășinile, au atât proprietăți de solid elastic ideal, cât și de lichid viscos. Astfel, atunci când se acționează instantaneu cu o forță mică asupra unei rășini, ea se comportă ca un corp elastic (ca o dimpotrivă, tensionarea se produce lent, ca urmare a marelui timp de lungă a forței, rășina se manifestă ca un lichid viscos. Maxwell [1] distinge două etape în comportarea reală a oricărui corp, considerînd că la început are loc o deformare elastică, iar apoi una plastică. El a arătat că din punct de vedere fenomenologic, starea comportamentului reală a oricărui corp rezultă din suprapunerea acestor două comportări.

Înainte de a stabili un model care să descrie corelat comportarea viscoelastică a unui polimer real, este util să se examineze răspunsul la tensiune al sistemelor ideale.

Elementul elastic ideal poate fi reprezentat în sistem printr-un resort care se supune legii lui Hooke, avînd modulul de forfecare  $G$ . Deformația elastică instantanee, în acest caz, este independentă de timp, fiind descrisă de:

$$\gamma_1 = \frac{1}{G} \cdot \tau \text{ și } \frac{d\gamma_1}{dt} = \frac{1}{G} \cdot \frac{d\tau}{dt} \quad (\gamma_1 - \text{deformația elastică})$$

În figura 70a este reprezentată curba deformație timp pentru un solid elastic simplu.

Pe de altă parte, în figura 70b este ilustrat răspunsul viscos al unui fluid newtonian ideal, care se caracterizează prin producerea unei deformații ireversibile sub acțiunea unei tensiuni: deformația variază liniar în timp. Deoarece, în această situație, deformația de curgere depinde atât de tensiune, cât și de durata acțiunii ei, nu mai este posibil să se scrie o expresie explicită a deformației în funcție de tensiune, ci numai o expresie care da valoarea variației a deformației:

$$\frac{d\gamma_2}{dt} = \frac{\tau}{\eta} \quad (\gamma_2 - \text{deformația de curgere})$$

apoi o altă valoare de  $\dot{\gamma}$ , obținându-se un alt punct pe curbă. Dacă se trece la o tensiune omogenă diferită, dă un al doilea punct pe curbă ș.a.m.d. Pentru fiecare măsurătoare tensiunea trebuie să fie constantă în timp și uniformă în toată proba.

În afară de curbele de curgere, pentru reprezentarea grafică a proprietăților viscoase se mai folosesc curbele viscozitate-viteză care arată cum



Fig. 66. a) Curba de reprezentare grafică a proprietăților viscoase; b) Curbele de curgere pentru un copolimer fumaric [9]:

$$a - \log \tau = f(\log \dot{\gamma}) \quad b - \log \eta = f(\log \dot{\gamma})$$

depinde raportul  $\eta = \tau / \dot{\gamma}$  de viteza de forfecare  $\dot{\gamma}$ . În figura 66, a este reprezentată o astfel de curbă, tipică pentru un lichid nenewtonian (copolimer fumaric [9]).

O altă reprezentare diagramatică o constituie curba  $\log \eta - \log \tau$ , care descrie regimul de curgere staționară a unui mediu prezentând anomalii ale proprietăților viscoase (fig. 66, b). Curbile de acest gen sînt mai abrupte decît cele care redau dependența viscozității de viteza de forfecare.

În general, tipurile de curbe prezentate mai înainte sînt echivalente în descrierea proprietăților reologice ale sistemelor polimerice [8].

Curbele care prezintă cele trei porțiuni ale formei S (fig. 65) se numesc *curbe complete*, ele se obțin pentru sisteme macromoleculare ca polimeri de masă moleculară relativ mică, soluții polimerice diluate, sau soluții care conțin macromolecule cu flexibilitate nu prea ridicată.

#### 6.4.2. Tixotropie

Examinarea proprietăților mecanice ale unui material fără a se lua în considerație antecedentele de obținere și de prelucrare ale acestuia, istoria mai îndelungată sau mai recentă a existenței sale (ca referință doar la efectele factorilor externi, este adesea insuficientă sub raportul interpretării riguroase științifice. De exemplu, viscozitatea a ciclohexanului depinde exclusiv de presiunea și de temperatura la care se efectuează experiența, indiferent de conținutul în care s-a aflat ciclohexanul cu puțin timp înainte de măsurătoare.

Dacă însă se pune problema elucidării unor procese tixotropice, caracterizate de modificări structurale în timpul curgerii, devine esențială istoria anterioară a probei. Un material tixotropic în repaus (de exemplu, suspensii de argile sau starea de sol a unor oxizi metalici) se prezintă sub formă de *gel*. Prin agitare, gelul devine *lichid*. *Freundlich* [10] numește acest fenomen *transformare izotermă reversibilă sol-gel*.

Un sistem de tip sol cu caracter tixotropic, dacă este lăsat un timp în repaus, devine gel, structura acestuia din urmă depinde specific de natura

Această ecuație permite să se determine viscozitatea  $\eta$ , definită prin raportul dintre tensiunea de forfecare  $\tau$  și gradientul vitezei  $dv/dx$ , precum și viteza de forfecare ( $d\gamma/dt = \dot{\gamma}$ ). Viscozitatea sau frecarea internă caracterizează rezistența materialului la forfecare.

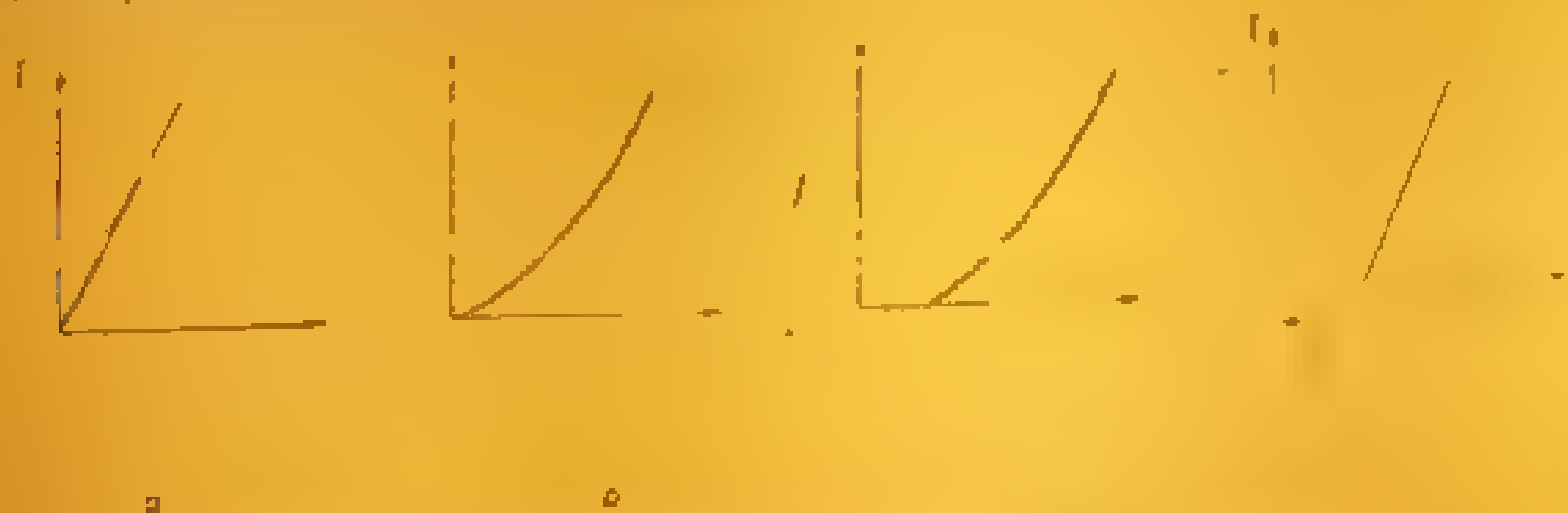


Fig. 64. Curbele celor mai importante tipuri de curgere: a) lichid newtonian; b) lichid pseudoviscos; c) lichid dilatant; d) solid Bingham sau solid plastic ideal.

În cazul curgerii viscoase a unui lichid newtonian,  $\eta$  este independent de viteza de forfecare  $\dot{\gamma}$ ; variația maximă în funcție de tensiunea de forfecare  $\tau$  este o dreaptă ce trece prin origine (figura 64, a).

Curba care redă dependența vitezei de forfecare  $\dot{\gamma}$  de tensiunea de forfecare  $\tau$  se numește *curbă de curgere*; ea descrie totalitatea regimului staționar de curgere, la diferite viteze și tensiuni de forfecare.

În soluții macromoleculare și în topituri de polimeri pot fi consemnate, de regulă, două tipuri de abateri de la comportarea ideală a lichidului newtonian. Una din acestea o constituie creșterea filamentă la forfecare a unui lichid newtonian sau pseudoviscos, adică descreșterea reversibilă a viscozității odată cu creșterea vitezei de forfecare (fig. 64 b). Aceasta se explică prin tendința forței apacate de a perturba lanțurile macromoleculare din conformația lor de echilibru, producând o alungire în direcția forfecării. Efectul opus, al creșterii viscozității odată cu mărirea vitezei de forfecare, este mai puțin propriu sistemelor macromoleculare. Neliniaritatea curbei de curgere, în cazul unui lichid nnewtonian, ilustrează producerea curgerii staționare prin tensiuni, fără ca viteza de curgere să fie proporțională cu tensiunea de forfecare. Stabilirea proprietăților reologice ale unui astfel de material implică o amplă analiză a curbei de curgere. Coeficientul de viscozitate, definit anterior, are semnificații mai vagi în cazul lichidului nnewtonian.

Cealaltă abatere de la curgerea newtoniană o constituie existența unei anumite valori a tensiunii, numită *tensiune de curgere*, sub care nu mai are loc curgerea. Peste această valoare, curgerea poate fi newtoniană (fig. 64, d), sau nnewtoniană (fig. 64, c).

Pentru curbele de curgere de tipul indicat în figura 64, d, Bingham a propus o ecuație:

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\eta} (\tau - \tau_0), \quad (290)$$

care provoacă o satisfăcătoare comportare a mediului respectiv.

Materialul a cărui curgere este descrisă de ecuația lui Bingham (290), se poate considera *solid plastic ideal* sau *solid Bingham*. Pentru tensiuni mici, care

În cazul unor accelerații elevată a fluidului (28) și (29) — în ecuațiile fluidelor viscoase:

$$I \quad \frac{\partial P}{\partial x} = \rho \frac{dv_x}{dt} = \rho \left( \frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right),$$

$$I_{\text{y}} \quad \frac{\partial P}{\partial y} = \rho \frac{dv_y}{dt} = \rho \left( \frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} \right),$$

$$I_{\text{z}} \quad \frac{\partial P}{\partial z} = \rho \frac{dv_z}{dt} = \rho \left( \frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right).$$

În aceste ecuații  $P$ ,  $\rho$ ,  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  — sunt funcții ale timpului, iar forțele  $g_x$  care acționează asupra fluidului (volum elementar  $\Delta V$ ),  $(-\partial P/\partial x) \Delta V$ ,  $(-\partial P/\partial y) \Delta V$  reprezintă arsurile acestor forțe, iar  $\eta(\nabla^2 v_x)$ ,  $\eta(\nabla^2 v_y)$ ,  $\eta(\nabla^2 v_z)$  — componentele forțelor care în asistența viscoasă la curger  $\rho \partial^2 v_x / \partial t^2$ ,  $\rho \partial^2 v_y / \partial t^2$ ,  $\rho \partial^2 v_z / \partial t^2$  sunt proporționale cu accelerațiile respective ale acestor volume după legea lui Newton  $P = m \cdot a$ .

Ecuațiile diferentiale (28) și (29) se simplifică în lănduându-le în următoarele cazuri limită: a) volumul elementar este mic în raport cu coordonatele pozitive și negatve;

Sistemul general al ecuațiilor diferentiale (28) și (29) pentru fluidele viscoase nu poate fi rezolvat în cazul unor condiții limită de relativă complexitate. Totuși anumite probleme de hidrodinamică se pot rezolva simplificate în dacă se fac unele de la prima ca, în unele cazuri, volumele elementare intervin specifice în diferitele stări comportamentale simple. Astfel:

— deformarea unui volum elementar sub acțiunea unei tensiuni simple, care devine secundară în raport cu viscozitatea lichidului;

— distruerea unui fluid este predominantă în raport cu accelerația imprimată volumului elementar de acțiunea unei forțe simple;

— la comprimarea uniformă a unui volum elementar, compresibilitatea lichidului joacă un rol important.

Compresibilitatea lichidului este mică în comparație cu deformarea acestuia la forfecare, astfel că în cele mai multe cazuri cel de al treilea tip de comportare poate fi neglijat. Comportarea volumului elementar de fluid se reduce deci la primele două cazuri simpli:

a) deformare sub acțiunea tensiunilor de forfecare;

b) accelerație imprimată de forțe neechilibrate.

În anumite situații limită, aferente cazului simplu b), în care efectul accelerației este predominant, devine posibilă neglijarea viscozității lichidului. În aceste condiții ecuațiile diferentiale lănduându-le se reduc la:

$$I \quad \frac{\partial P}{\partial x} = \rho \frac{dv_x}{dt} = \rho \left( \frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right),$$

$$I_{\text{y}} \quad \frac{\partial P}{\partial y} = \rho \frac{dv_y}{dt} = \rho \left( \frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} \right),$$

$$I_{\text{z}} \quad \frac{\partial P}{\partial z} = \rho \frac{dv_z}{dt} = \rho \left( \frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right).$$



sibil newtonian se pretează la abstractizarea matematică și de alungirea omotri de extremă importanță pentru stabilirea legilor și însușirilor caracteristice diverselor comportări reologice ale fluidelor reale. Forțele de frecare ale fluidului elastic ideal nu pot fi cunoscute în limitele aplicabilității legii lui Hooke, iar așa lichidul newtonian idealizat nu poate reprezenta vâscozitatea.

### 6.3.2.2. Reologia lichidelor newtoniene și lichidelor newtoniene ideale

#### Canalul laminar de curgere

În curgerea laminară a lichidelor reale, viteza este distribuită parabolic într-o anumită stratificare aluneacă cu o viteză mai mare decât în cazul

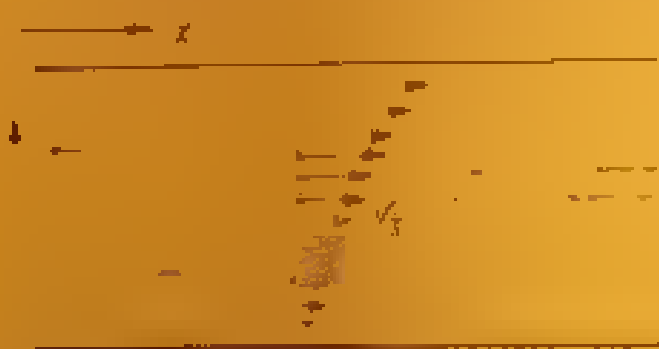


Fig. 63 Distribuția vitezelor în curgerea laminară

nașdier anterior. În sistemele actuale de transport, în care se utilizează lichide care apar înținuți interlamelari, gradientul de viteză este caracteristic vâscozității. Distribuția vitezelor în curgerea laminară este prezentată schematic în figură 63.

Relevarea experimentală a particularităților elastice și a însușirilor de vâscozitate în lichide este extrem de dificilă. Majoritatea lichidelor care prezintă proceselor elementare care sunt se curgerea vâscoasă caracterizate prin necararea ireversibilă a moleculelor din straturile limitate, stau la baza teoriei destinate explicării interrelațiilor fundamentale ale legilor fizice conținute în experiența.

Fora moleculară a lichidelor vâscoase evidențiază și atestă, în cazul lichidelor puțin vâscoase, validitatea legii lui Newton, sub forma

$$\tau_{xy} = \eta \frac{dv_x}{dy} \quad (281)$$

Astfel, dacă în strat de lichid se misca cu viteză  $v_x$  sub acțiunea unei forțe  $F_x$  aplicată tangential la o distanță  $y$  de el (fig. 63), se poate constata că vâscozitatea  $\eta$  a lichidului se identifiă cu raportul dintre tensiunea de forfecare  $\tau_{xy}$  și gradientul vitezei de curgere  $dv_x/dy$ .

Gradientul vitezei poate fi exprimat și sub o altă formă, intuitivă și simplificată. Pentru aceasta, se consideră un element de volum cubic, la momentul  $t_0$  se observă acest element de volum într-un interval scurt de timp, constataându-se că el este supus unei deformări de forfecare  $\gamma_{xy}$  care crește cu o viteză constantă în timp. Viteza sau rata deformării de forfecare  $d\gamma_{xy}/dt$  constituie o măsură a curgerii într-un punct, identificându-se cu gradientul vitezei.

$$\frac{d\gamma_{xy}}{dt} = \frac{dv_x}{dy} = \frac{1}{\tau_{xy}} \quad (282)$$

Independența vâscozității  $\eta$  de rata deformării de forfecare apare ca o caracteristică a comportării fluidului incompresibil elastic ideal, adică a fluidului newtonian.

Starea de tensiune a corpului se exprimă, de obicei, prin următorul sistem de ecuații:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} &= I - \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \\ \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} &= I - \rho \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}, \\ \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} &= I - \rho \frac{\partial^2 z}{\partial t^2}. \end{aligned} \quad (278)$$

Membriul stâng al acestor ecuații reprezintă suma forțelor compozate din forțele interne și forța externă. Aici,  $\rho$  reprezintă densitatea materialului,  $I = F_x, F_y, F_z$  sînt cele trei componente ale forței care acționează pe unitatea de volum a aceluia corp, într-un punct dat. Cu alte cuvinte, ecuațiile (278) sînt o expresie a legii a doua a mecanicii newtoniene,  $F = m \cdot a$ , pentru un volum infinitesimal, în punctul de coordonate  $x, y, z$ . Dacă forța care acționează asupra corpului este neglijabilă ( $F_x = F_y = F_z = 0$ ) și se consideră numai deformația elastică de echilibru, astfel încît accelerația să fie de asemenea neglijabilă

( $\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \rho \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = \rho \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = 0$ ), sistemul de ecuații (278) se transcrie sub forma:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} &= 0, \\ \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} &= 0, \\ \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} &= 0. \end{aligned} \quad (279)$$

La tratarea problemelor de propagare a undelor elastice se utilizează ecuațiile generale (278). Sistemul de ecuații mai simple (279) este folosit la rezolvarea problemelor legate de deformări elastice statice.

Componentele deformației (în cazul micilor deformații) pot varia cu poziția numai atunci cînd sînt satisfăcute condițiile de compatibilitate pentru deformații. Aceste condiții sînt cuprinse în următoarele ecuații:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \gamma_{xy}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \gamma_{yy}}{\partial x^2} &= \frac{\partial^2 \gamma_{xy}}{\partial x \cdot \partial y}, \\ \frac{\partial^2 \gamma_{yz}}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \gamma_{yz}}{\partial y^2} &= \frac{\partial^2 \gamma_{yz}}{\partial y \cdot \partial z}, \\ \frac{\partial^2 \gamma_{xz}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \gamma_{xz}}{\partial z^2} &= \frac{\partial^2 \gamma_{xz}}{\partial x \cdot \partial z}, \end{aligned} \quad (280)$$

#### 6.3.1.4 Reprezentarea propriu-zisă elastică ale corpurilor izotrope

Din sistemele de ecuații (267) și (268) reiese că relațiile care leagă tensiunea și deformarea într-un solid elastic pot fi scrise, fie în funcție de cele 36 module de elasticitate ( $\mathcal{E}_{ij}$ ), fie în funcție de cele 36 constante  $K_{ij}$  (inversele modulelor de elasticitate). Se remarcă însă că nu toate cele 36 constante sînt independente. Din relația

$$\mathcal{E}_{ij} = \frac{\partial^2 I}{\partial x_i \partial x_j} \quad (270)$$

rezultă

$$\mathcal{E}_{11} = \mathcal{E}_{22} = \mathcal{E}_{33}, \quad \mathcal{E}_{12} = \mathcal{E}_{21}, \quad \mathcal{E}_{23} = \mathcal{E}_{32}, \quad \mathcal{E}_{13} = \mathcal{E}_{31} \text{ etc.} \quad (271)$$

și

$$K_{ij} = K_{ji}; \quad K_{12} = K_{21}, \quad K_{23} = K_{32} \text{ etc.}$$

Prin urmare, în cazul cel mai general al unui material anizotrop, starea acestuia poate fi descrisă prin 21 constante elastice independente, în loc de 36.

Studiul comportării unui corp izotrop, perfect elastic, simplifică faptul că pentru un astfel de sistem, constantele elastice depind doar de doi parametri independenți. Aceștia sînt așa-numitele constante Lamé, redate consacrat prin simbolurile  $\lambda$  și  $\mu$ .

Modulele de elasticitate fundamentale, caracteristice pentru un corp izotrop, se pot scrie în funcție de  $\lambda$  și de  $\mu$ , după cum urmează:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{11} = \mathcal{E}_{22} = \mathcal{E}_{33} &= \lambda + 2\mu, \\ \mathcal{E}_{12} = \mathcal{E}_{21} = \mathcal{E}_{13} = \mathcal{E}_{31} &= \lambda, \\ \mathcal{E}_{44} = \mathcal{E}_{55} = \mathcal{E}_{66} &= \mu. \end{aligned} \quad (272)$$

(toate celelalte sînt egale cu zero).

În acest caz, relațiile generale (268) dintre tensiuni și micile deformări, pentru un solid elastic izotrop, devin:

$$\begin{aligned} \tau_1 &= (\lambda + 2\mu) \cdot \gamma_1 + \lambda \gamma_2 + \lambda \gamma_3, \\ \tau_2 &= \lambda \gamma_1 + (\lambda + 2\mu) \gamma_2 + \lambda \gamma_3, \\ \tau_3 &= \lambda \gamma_1 + \lambda \gamma_2 + (\lambda + 2\mu) \gamma_3, \\ \tau_4 &= \mu \gamma_4, \\ \tau_5 &= \mu \gamma_5, \\ \tau_6 &= \mu \gamma_6. \end{aligned} \quad (273)$$

Diferitele constante elastice, definite și discutate în paragraful 2.1 al acestui capitol, se pot exprima în mod simplu numai în funcție de constanta lui Lamé  $\lambda$  și  $\mu$ .

Astfel, modulul de elasticitate  $\mathcal{E}$  este dat în funcție de  $\lambda$  și de  $\mu$  prin expresia:

$$\mathcal{E} = \mu \cdot \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu}. \quad (274)$$

alungire este ca  $\Delta l$ , devenind  $l = l_0 + \Delta l$ . Un fir din același material, dar de lungime inițială  $2 \cdot l_0$ , suferind sub acțiunea aceleiași forțe o alungire  $2 \cdot \Delta l$ . În aceste două cazuri, ca și în celelalte similare, poate să se constate că  $\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} = \text{const.}$ , procesul fizic comun alungirii de acest tip este caracterizat de mărimea constantă  $\Delta l/l_0$ , numită *alungire relativă*.

Știind că forța  $F$  acționează asupra firului practic nesclădit și ariei secțiunii transversale  $A$  a firului, în condițiile de deformări elastice se definește *efortul unitar*  $F/A$  ca măsura a acțiunii deformante, constantă în limite finite. Legea lui Hooke pentru deformări elastice caracterizată ca "legea cea"  $\Delta l/l_0$ , relevă, prin intermediul coeficientului de material  $C_m$ , proporționalitatea dintre efortul unitar și măsura deformației  $\gamma = \Delta l/l_0$ . Deformația relativă caracterizată numeric sau procentual materialul din care este făcută proba supusă la cămă mecanică.

Legea lui Hooke, valabilă pentru diferite materiale, inclusiv polimeri, relevă satisfic tor datele experimentale cu geometria nucleilor de deformare, interpretarea fizico-structurală a acestor măsuri de deformare, prin deformabilități materialelor, comportamentul lor în anumite laboratorii experimentale adesea laborioase.

### 6.3.1.2. Relații între tensiune și deformație într-un corp elastic ideal. (a) tensiunilor omogene

Un material izotrop, perfect elastic, se caracterizează prin aceea că proprietățile sale mecanice nu depind în nici un fel de timp; pentru un astfel de material, există o relație liniară între tensiune și deformație, cel puțin în cazul m. de deformare.

Considerind un cristal izolat, raportat la un sistem de axe de coordonate sonder cu rețeaua cristalină, se admite că elementele de volum cubice, folosite la construirea tensiunilor și deformațiilor în diferite puncte, sînt orientate paralel cu axele acestui sistem de coordonate.

Pentru fiecare din cele șase componente ale tensiunii există cîte o componentă corespunzătoare a deformației. Totuși, nu este posibil să se asociază convenabil o componentă a tensiunii componentei corespunzătoare a deformației. De exemplu, o tensiune pură  $\tau_{11}$  nu produce de fiecare dată o deformație pură  $\gamma_{11}$ . În acest caz, prima componentă a tensiunii produce o alungire simplă pe direcția  $OX$ , dar în același timp și o contracție în direcțiile  $OY$  și  $OZ$ .

Deformațiile de forfecare pot fi și ele, în general, corelate cu orice tip de tensiune. Se poate afirma, în acest sens, că un anumit tip de deformație nu este produsă obligatoriu de o anumită tensiune corespunzătoare; ea poate fi produsă de oricare din componentele acesteia. Pentru exprimarea exactă a mării deformației trebuie să se țină seama de totalitatea componentelor tensiunii care acționează asupra corpului la un moment dat. Astfel, cele șase componente ale deformației se pot exprima:

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= K_{11}\tau_1 + K_{12}\tau_2 + K_{13}\tau_3 + K_{14}\tau_4 + K_{15}\tau_5 + K_{16}\tau_6, \\ \gamma_2 &= K_{21}\tau_1 + K_{22}\tau_2 + K_{23}\tau_3 + \dots + K_{26}\tau_6, \\ &\vdots \\ \gamma_6 &= K_{61}\tau_1 + K_{62}\tau_2 + K_{63}\tau_3 + \dots + K_{66}\tau_6 \end{aligned} \quad (267)$$

ansamblu, se întinde, se îndoaie, sau se răsucește. Dacă element de volum al său trebuie să sufere anumite schimbări de formă. Această schimbare relativă de formă a unui element de volum definește *deformația* într-un punct dat. O mică deformație, la fel ca și tensiunea într-un punct, poate fi descompusă în șase componente, așa cum se arată în figura 62.

Componenta  $\gamma_1 = \gamma_{xx}$  reprezintă o întindere. Simplu pe direcția axei  $OX$  în timp ce dimensiunile secțiunii transversale se mențin constante, în mod asemănător,  $\gamma_2 = \gamma_{yy}$  și  $\gamma_3 = \gamma_{zz}$  reprezintă alungirea relativă a elementului de volum în direcțiile  $OY$  și respectiv  $OZ$ .

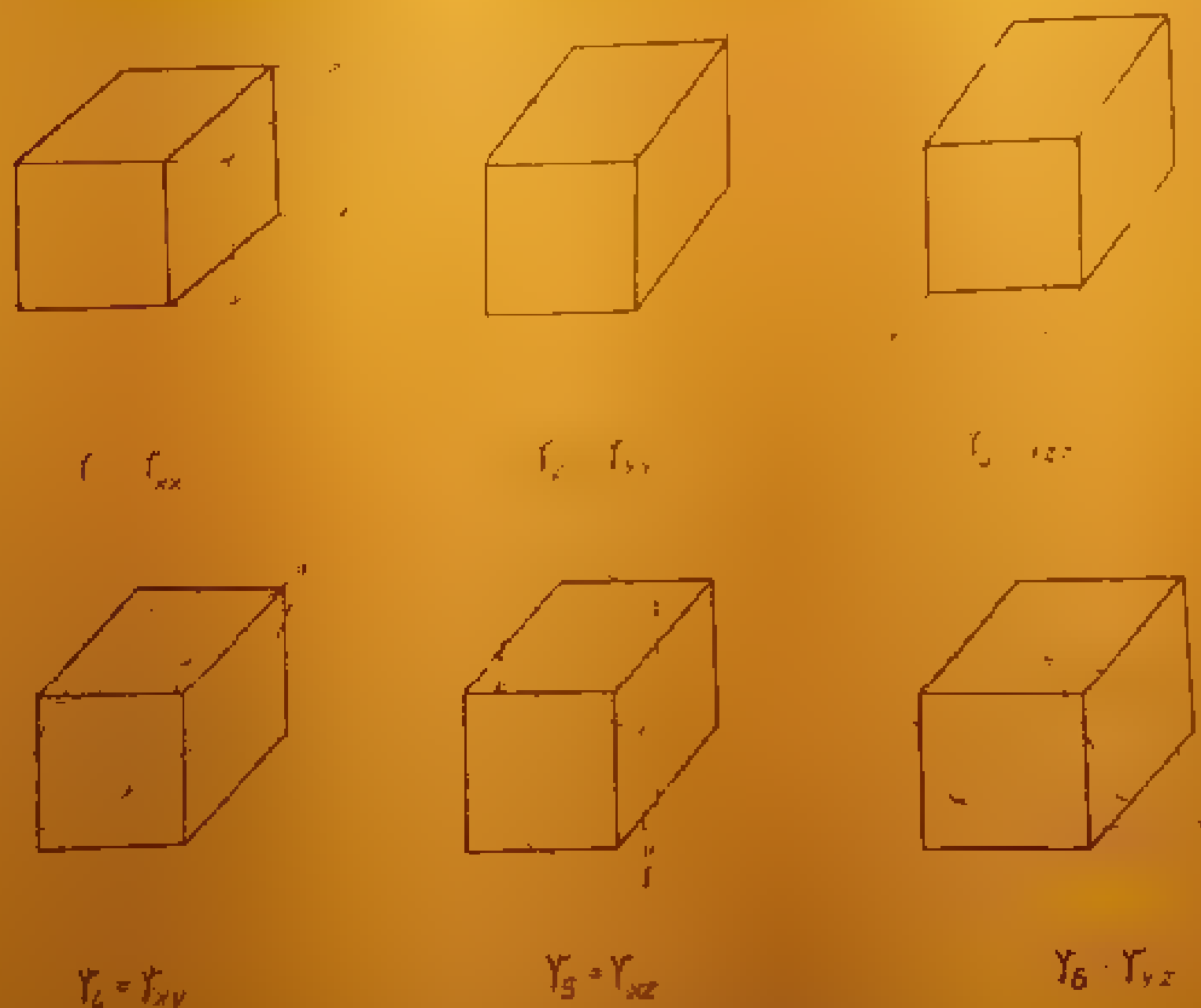


Fig. 62. Componentele deformației.

Componenta  $\gamma_4 = \gamma_{xy}$  reprezintă o deformație de forfecare în planul  $XY$ , adică în jurul axei  $OZ$ . Fețele  $XY$  ale elementului de volum cubic se transformă, în urma deformării, în paralelograme. Una din diagonale se alungește, în timp ce cealaltă se scurtează. Mărimea deformației de forfecare este dată de deformația unghiulară exprimată în radiani, reprezentată chiar de complementul unghiului ascuțit al paralelogramului. Deformațiile de forfecare în planurile  $XZ$  și  $YZ$  sînt respectiv,  $\gamma_5$  și  $\gamma_6$ .

O probă suferă o deformare cînd apar variații ale deplasării ( $u, v, w$ ) în raport cu poziția inițială ( $x, y, z$ ). În caz contrar, dacă deplasarea este constantă în tot domeniul examinat, volumul dat se deplasează pur și simplu, fără variația formei inițiale. Deci deformarea poate fi descrisă ca fiind *variația deplasării cu poziția*.

Se observă că forța care acționează asupra unui element de ară orientat obic în sistem se exprimă cu ajutorul acestor nouă componente. Întrucât remarcăm de asemenea că  $\tau_{xy} = \tau_{yx}$ ,  $\tau_{yz} = \tau_{zy}$  și  $\tau_{zx} = \tau_{xz}$ , se deduce astfel că starea de tensiune într-un punct este definită complet prin valorile celor șase componente  $\tau_{xx}$ ,  $\tau_{yy}$ ,  $\tau_{zz}$ ,  $\tau_{xy}$ ,  $\tau_{yz}$  și  $\tau_{zx}$ .

### 6.2.2.2 Starea de tensiune a unui volum elementar

Sensul fizic al acestor componente ale tensiunii rezultă clar dacă considerăm forțele care acționează asupra unui volum elementar cubic.

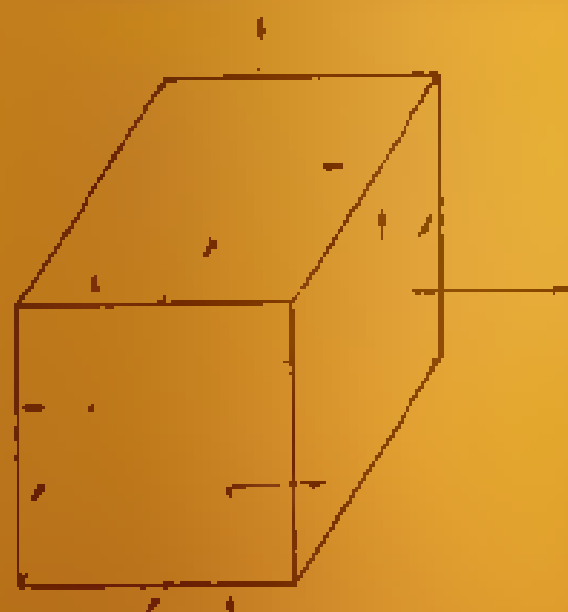


Fig. 60. Componentele forței pe fețele unui cub elementar.

Pentru ca starea de tensiune să fie aplicabilă sistemelor macromoleculare, este necesar ca elementul de volum să fie suficient de mare în comparație cu dimensiunile caracteristice ale moleculelor polimere, astfel încât să putem considerat mediu continuu. Pe de altă parte, ținând seama de variația valorii tensiunii în interiorul corpului, elementul de volum considerat trebuie să fie mic în comparație cu un anumit domeniu în care există o diferență apreciabilă a tensiunilor; îndeplinirea acestor condiții spune volumul considerentelor uzuale de material întinzimale.

Fie elementul de volum cu mărimea  $dv$  paralel cu axele  $OX$ ,  $OY$  și  $OZ$  (Fig. 60).

În cazul unei probe tensionate vor exista, în general, forțe care acționează pe cele șase fețe ale elementului de volum  $dv$  de la care aceste forțe se descompun în trei componente carteziane. Pentru a descrie complet starea de tensiune a acestui element de volum este necesar astfel să se cunoască  $6 \times 3 = 18$  componente ale forței.

Într-un sistem lipsit de accelerație, cele 18 componente ale forței satisfac obligatoriu anumite relații astfel, atât forța rezultantă care acționează asupra elementului de volum pe fiecare direcție, cât și momentul rezultat din aceste forțe în jurul fiecărei axe trebuie să fie nule. Rezultă așadar că aceste componente ale forței care acționează la un moment dat asupra unui element de volum pot exista numai în anumite combinații echilibrate.

În figura 61 sînt ilustrate cele șase combinații ale forțelor "echilibrate" echivalente cu cele șase componente ale tensiunii definite anterior folosindu-se notațiile adecvate cazurilor particulare:

$$\tau_1 = \tau_{xx}, \tau_2 = \tau_{yy}, \tau_3 = \tau_{zz}, \tau_4 = \tau_{xy}, \tau_5 = \tau_{yz}, \tau_6 = \tau_{zx} \text{ și } \tau_7 = \tau_{yx},$$

Primele trei componente,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  și  $\tau_3$ , sînt *tensiuni de întindere*, iar celelalte trei,  $\tau_4$ ,  $\tau_5$  și  $\tau_6$ , sînt *tensiuni de forfecare*.

Acest mod de a pune problema în legătură cu componentele forfecării are o importanță deosebită în mecanica polimerilor: curgerea unui material polimer este condizionată de tensiunile de forfecare, iar elasticitatea înaltă a polimerilor cauciucosi depinde, de asemenea, de aceste tensiuni. Adesea este mai util să se descrie starea de tensiune a unui astfel de material prin valorile componentelor de forfecare decît prin marimea componentelor de întindere.

Analog definiției anterioare se exprimă *tensiunea de forfecare*  $f_\varphi$ , ca fiind raportul dintre forța  $F_\varphi$  și aria secțiunii transversale  $A$ :

$$f_\varphi = \frac{F_\varphi}{A}.$$

Tensiunea de alunecare și deformarea de forfecare sînt legate în acest caz prin *legea lui Hooke*

$$f_\varphi = G \cdot \gamma, \quad (263)$$

unde  $G$  reprezintă *modulul de forfecare* al materialului elastic considerat.

Legea lui Hooke, exprimată sub formele (261) și (263), este valabilă numai pentru deformări foarte mici. Multe sisteme sînt dintr-un material care pot fi supuse decît unor deformații de alungire sau de forfecare foarte mici, pentru a se evita producerea ruperii sau a apariției altor *efecte neelastice* ireversibile. Pentru aceste sisteme, studiul proprietăților elastice la întindere sau forfecare trebuie să se limiteze la deformări relative mici, de ordinul  $10^{-3}$ .

### 6.2.1.3. Compresibilitatea uniformă

Dacă un corp elastic izotrop, de volum  $V$ , este supus unei presiuni unilaterale  $p$  și dacă în aceste condiții are loc o comprimare a volumului,  $\Delta V$ , atunci variația relativă a volumului  $\Delta V/V$  este proporțională cu presiunea.

$$\frac{\Delta V}{V} = \beta \cdot p; \quad (264)$$

factorul de proporționalitate  $\beta$  reprezintă *compresibilitatea* corpului; se definește ca *modul de compresibilitate*  $\beta = 1/B$ .

Modulul de compresibilitate  $B$  reprezintă o măsura a rezistenței mecanice a mediului supus compresiunii. Este, material dependent, modul de compresibilitate se variază foarte puțin cu valoarea lui  $B$ . Se știe că  $B$  pentru gazul ideal este egală cu presiunea de 1 atm, are o valoare foarte mică  $1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ . Majoritatea lichidelor la presiunea atmosferică au modulul de compresibilitate de ordinul  $10^9 \text{ N/m}^2$ . Modulul de compresibilitate al solidelor foarte greu comprimate, — ca diamantul, rodiul, wolframul sau iridiul — are la presiunea atmosferică valori pentru  $B$  ce depășesc  $10^{11} \text{ N/m}^2$ .

Valorile modulului  $B$  pentru diferite substanțe depind într-o măsură mai mare, sau mai mică, de presiune și temperatură. Astfel, în timp ce în cazul gazului ideal,  $B$  variază proporțional cu presiunea pentru lichide și solide valorile lui  $B$  depind foarte slab de presiune. În ce privește dependența modulului de compresibilitate  $B$  de temperatură, se observă că în cazul lichidelor, dar mai ales al solidelor, ea este de obicei slabă. De exemplu, pentru cristalinul de NaCl,  $B$  are valoarea  $3,0 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$  la 0 K și  $2,4 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$  la temperatura camerei, iar pentru cristalinul de KCl aceiași mărimi au respectiv valorile:  $2,1 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$  și  $1,8 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$ .

### 6.2.1.4. Corelarea caracteristicilor elastice ale corpurilor izotrope

Constantele de material ale mediilor elastice izotrope se leagă între ele prin următoarea relație [1]:

$$E = 3B(1 + 2\sigma) = 2(1 + \sigma)G. \quad (265)$$

Se observă că numai două din cele patru constante elastice  $E$ ,  $B$ ,  $G$  și  $\sigma$  sînt independente.



distanță al extremităților macrolanțului, îi corespunde volumul gazului iar tensiunea din lanțul deformat — presiunea gazului. Se poate afirma că elasticitatea macrolanțurilor ideale și compresibilitatea gazului ideal sînt analoage.



Fig. 56. a) b)

macromolecular

În ambele cazuri ad hoc numai variația entropiei, energia rămînînd constantă. În realitate, orice transformare este de regulă, însoțită și de efecte energetice.

În studiul proprietăților mecanice ale polimerilor interesează ierarhizarea componentelor forțelor elastice, adică prioritatea condiționării lor de variația energiei interne sau de variația entropiei moleculare, în cazul elasticității înalte.

Într-un asemenea studiu este necesar să se țină seama atât de interacțiunea atomilor și a grupelor de atomi, în cadrul a căror catene, cât și de grupurile de atomi aparținînd catenelor vecine, știind că molecula polimerică se află miciodată izolată. De aceea în procese de rotunerizare bariera de potențial este caracterizată pe de o parte de simetria lanțului, iar, pe de altă, de elemente de simetrie ale structurii de lanțuri ale polimerului în stare condensată.

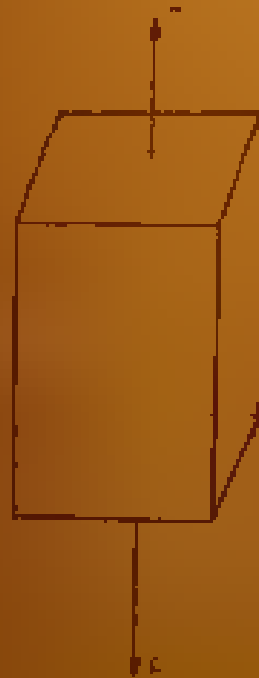
## 6.2 Geometria deformațiilor și a tensiunilor

### 6.2.1. Caracterul izotrop al deformației unui polimer amorf

După modul acțiunii forțelor se disting următoarele tipuri de deformații ale corpurilor amorfice izotrope: 1) alungirea simplă; 2) forfecarea simplă și 3) compresunea sau comprimarea uniformă.

#### 6.2.1.1 Alungirea simplă

În figura 57 este redată schematic alungirea simplă a unei probe convenabil alese. Astfel, o probă dreaptă cu dimensiunile  $x, y, z$  decupată dintr-un material elastic izotrop este supusă acțiunii forțelor egale și contrare  $F$ , orientate după direcția axei  $x$ . Se consideră că sub acțiunea celor două forțe deformante, proba își schimbă dimensiunile inițiale  $x, y, z$ , care devin astfel  $x + \Delta x$ ,  $y + \Delta y$  și  $z + \Delta z$ .



→ x

Pentru deformații foarte mici, se definesc deformațiile relative  $\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$  după direcțiile respective  $x, y$  și  $z$ , în felul următor:

$$\gamma_x = \frac{\Delta x}{x}, \quad \gamma_y = \frac{\Delta y}{y}, \quad \gamma_z = \frac{\Delta z}{z} \quad (258)$$

Se observă că proba suferă pe direcția axei  $OX$  o alungire (deformație pozitivă), iar pe celelalte două direcții perpendiculare,  $OY$  și  $OZ$ , contracții laterale (deformații negative).

Fig. 57 Acțiunea forțelor în corp alungit simplu

O asemenea caracteristică se manifestă în sistemele sau materialele similare sticlei.

Caracteristică a masei sau cauciucului, remarcabilă prin libertatea de mișcare locală a entităților de bază, asociată cu mișcarea microbrowniană a segmentelor de lant. În acest caz, mișcarea macrobrowniană a macromoleculor este împiedicată de prezența unei structuri de rețea, difuza în materialul polimerului.

— *miscibilitatea* (caracterizată de determinarea reversibilității și dependența de timp a unui sistem macromolecular, asociată cu distorsionarea macromoleculor ca urmare a mișcării segmentelor activate, capabile totodată și de rotații interne).

Descrierea stărilor comportamentale și a proprietăților mecanice ale polimerilor amorfii se face, de regulă, evidențiind rețeaua acestor fenomene și procese elementare.

Proprietățile mecanice ale polimerilor semicristalini dependente primar în funcție de existența și de particularitățile domeniilor cristaline dispersate în matricea amorfă, pot fi ceduse parțial din studiul comportării reologice a polimerilor amorfii. În studiul reologic modern al polimerilor cristalini sunt relevate sistematic caracteristici structural-morfologice care explică riguros proprietățile lor mecanice.

Mezomorfismul unor polimeri sau comportarea lor de cristale lichide prezintă de asemenea interes deosebit din punct de vedere reologic.

Cunoștințele  
moleculare  
ților me  
polimer  
Propriet  
rile me  
lătea și  
metale  
procede  
reversib  
față de  
molecul  
au acce

Cunoștințele  
me, anu  
polimer

Cunoștințele  
ma, ron  
cilexii  
fundam  
folosiri

Terminologia  
polimer  
necesari  
lăta iz  
particip  
pe. Ast  
ne și c

Așa  
liționa  
putem  
interm

În  
cercetă  
timp, a  
var mo  
de ved  
dintre  
cunoștin  
polimer

Este necesar de precizat, chiar de la început, că fenomenul numit *curgere* în contextul preocupărilor științifice ale reologiei, constă în dezvoltarea continuă și reversibilă a deformării unui corp sub acțiunea unor forțe finite. În solide acest fenomen poartă denumirea de *curgere plastică*, pe când în lichide se numește *curgere viscoasă*.

Domeniul actual al reologiei este mult mai complex, dacă se ține seama că elivinde aproape toate aspectele investigații științifice ale deformării materiei, elivind în timp scurt sau îndelung și acțiunea unor solicitări generate de tensiuni interne. Într-un sens mai larg, reologia vizează fenomenele cauzate de acțiunea tensiunilor interne sau a tensiunii externe asupra materiei.

*Reologia macromoleculară*, prin însușirile remarcabile ale sistemelor polimerice, face parte integrantă și ilustrează specific domeniul mai vast al reologiei propriu-zise care se ocupă și de comportarea reologică a substanțelor macromoleculare.

Compușii macromoleculari se situează, prin parte, dar și în totalitate, prin proprietățile reologice între cele două extreme ale comportării reologice simple care sunt propriu *fluidelor newtonieni* și *solidelor newtonieni*.

Din punct de vedere al acțiunii deformației este caracteristică fluidelor care rezistă de către compensarea tensiunilor interne și acțiunea tensiunii externe. Elasticitatea solidelor manifestă diversificat răspunsul elastic la acțiunea deformației în funcție de natura chimică și de structura moleculară a acestora. Astfel, cel mai simplu corp sau mediu elastic este *solidul elastic newtonian* în cazul căruia deformarea produsă este proporțională cu mărimea forței de deformare.

Există și *materiale reologice* care reacționează elastic fără să se deforme la mărimea forței de deformare și să se deforme la mărimea forței de deformare.

În medii lichide deformarea continuă și, după încetarea acțiunii de deformare, astfel încât nu mai poate fi vorba de o deformare de echilibru. Lichidele au o frecare din lichide se opun deformării, a cărei viteză este astfel retardată făcând posibilă stabilirea echilibrului numai atunci când viteza de deformare devine constantă, așa cum se întâmplă în cazul lichidelor cu anumite însușiri. *Lichidul newtonian* este fluidul pentru care viteza de deformare este proporțională cu tensiunea aplicată.

Cele mai multe fluide manifestă o dependență neliniară de tensiune fiind numite *fluide newtonieni*. Majoritatea polimerilor sintetici în soluție și în topitură prezintă particularități de curgere newtoniană, dependente de efectul influenței, ca temperatura, concentrația etc.

Deformarea elastică hookeriană constituie doar un punct de plecare în domeniul corpului solid tot așa cum curgerea newtoniană a lichidelor apare ca o particularizare ideală a unei importante clase de proprietăți mecanice ale fluidelor viscoase. Între cele două limite ale reacțiilor elastice și fluid viscoase se află un întreg spectru de combinații ale acestor tipuri de comportări de bază ale materialelor. Există astfel *reacția plastică*, în care materialul se deformează în mod asemănător cu un solid elastic atât timp cât tensiunea aplicată nu depășește o anumită valoare numită *limită de curgere*. Dacă tensiunea aplicată depășește această limită materialul se comportă ca un fluid viscos. Astfel de materiale sunt, de exemplu, vopselele sau lacurile. O altă clasă importantă o constituie *fluidele elastice*, a căror comportare apare ca o combinație între reacția elastică și cea fluid viscoasă.

Analiza tipurilor de răspuns ale materialelor trebuie să se precizeze faptul că într-o situație dată răspunsul depinde atât de natura materialului cât și de

- [89] Ia S Lazurkin J I I , 9, 126, 1939
- [90] A P Alexandrov, Ia S Lazurkin J I I , 9, 12-9, 1939
- [91] G L Slonimski J I I , 9, 1791 1939
- [92] L A Wood N Bekkedahl C G Peters Rubber chem I t 13, 100, 1940
- [93] C Simionescu, C Vasilie-Oprea. *Tratat de chimia [compușilor macromoleculari]*, vol I I I P, București, 1973
- [94] A J. Kovacs. Trans Soc Rheology 5, 285 1961.
- [95] F Ceaușescu *Polimrisarea stereospecifică a isoprenului*. Editura Academiei R S R., București, 1974

Al  
Sa  
in non  
I  
lata  
carge  
iz. o  
A  
flosi  
ra r  
vesti  
otier  
alt  
O  
n asu  
m du  
pra  
Is  
ond  
e re  
se coh  
canal  
In  
dator  
elucid  
const  
def m  
rezist  
M  
lan  
r. h  
ajung  
capri  
Re  
J m  
acest  
s. h

- [1] F. Carosce, *Concordanța în domeniul sintezei și caracterizării* (1974) Editura Tehnică, Moscova, R.S.R. București, 1974
- [2] A. V. Lagere, *Physical Chemistry of Polymers*, Mir Publisher, Moscow, 1974
- [3] J. M. Schultz, *Polymer Materials Science*, Prentice Hall Inc., New Jersey, 1974
- [4] G. M. Martonov, I. V. Zeleny, *Kinetika i Termodinamika*, Izd-vo Himia, Leningrad, 1976
- [5] G. Natta, P. Corradini, *Kolloid Chem. Techn.*, 30, 1100, 1960
- [6] R. J. Samuels, *Structured Polymer Properties*, Wiley Interscience, New York, 1974
- [7] A. V. Askadskii, *Deformatsia polimerov*, Izd-vo Himia, Moskva, 1974
- [8] R. F. Boyer, R. Simha, *J. Chem. Phys.*, 37, 1, 1962
- [9] I. C. Petric, *Struktura polimerilor*, DIT, Bucuresti, 1971
- [10] I. M. Lifshits, O. B. Ptitsin, *Konformatsionnaya Mekhanika*, Nauka, Moskva, 1964
- [11] L. R. G. Treloar, *Introduction to Polymer Science*, Weidenfeld & Nicolson, London, 1970
- [12] G. Champetier, I. Monnerie, *Introduction to Polymer Chemistry*, Masson & Cie, Paris, 1960
- [13] N. Birlalescu, *Forme macromoleculare*, J. DIT, Bucuresti, 1970
- [14] P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Wiley, New York, 1969
- [15] P. Debye, *Collected Papers*, Interscience Publishers, 1955
- [16] F. Bueche, *Physical Properties of Polymers*, Interscience, New York, 1962
- [17] P. Debye, *Journ. Chem. Phys.*, 14, 936, 1946.
- [18] W. Kuhn, *Kolloid Zs.*, 76, 258, 1956; 87, 3, 1939
- [19] H. F. Fung, *Phys. Rev.*, 49, 746, 1932.
- [20] C. Sacron, *J. Chem. Phys.*, 43, 12, 145, 1946.
- [21] H. Benoit, *J. Chem. Phys.*, 44, 18, 1947
- [22] A. V. Tobolsky, *J. Chem. Phys.*, 31, 38, 1959
- [23] M. A. Volkenstein, *Conformational Statistics of Polymeric Chains*, Interscience Publishers, New York, 1963
- [24] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953
- [25] E. T. Wall, *Journ. Chem. Phys.*, 11, 67, 1943
- [26] E. T. Wall, *Rubber Chem. Technol.*, 16, 479, 1943
- [27] K. Kemp, Egan, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1521, 1938
- [28] Osborne Garner, *Yort. Journ. Chem. Phys.*, 8, 111, 1940
- [29] S. L. Bresler, Ia. I. Ionenko, *J. IIT*, 9, 1094, 1106, 1939
- [30] *Intsklopedia polimerov*, Vol. II, 1.5, Izd-vo Sovetskaya Intsklopedi., Moskva, 1974
- [31] S. Oka, *Proc. Math. Soc. Japan*, 24, 657, 1942
- [32] H. Benoit, P. M. Doty, *Journ. Phys. Chem.*, 57, 958, 1953
- [33] W. J. Taylor, *Journ. Chem. Phys.*, 15, 42, 1947; 16, 257, 1948
- [34] H. Kuhn, *Journ. Chem. Phys.*, 15, 843, 1947.
- [35] A. M. Volkenstein, O. B. Ptitsin, *Doklady A. N. SSSR*, 78, 657, 1951
- [36] G. Porod, *Journ. Polymer Sci.*, 10, 157, 1953
- [37] K. A. Sack, *Nature*, 171, 310, 1953
- [38] S. Mizushima, *Structure of Molecules and Internal Rotation*, New York, 1954
- [39] L. S. Bartell, D. A. Kohl, *Journ. Chem. Phys.*, 39, 3097, 1963.
- [40] J. Panning, *The Nature of the Chemical Bond*, Ed. 3, Ithaca, 1960
- [41] D. K. Herschbach, *Intern. Symp. Mol. Struct. Spectr. Tokyo*, 1962
- [42] M. Karplus, R. G. Parr, *Journ. Chem. Phys.*, 38, 1547, 1963.
- [43] R. M. Pitzer, *Journ. Chem. Phys.*, 42, 965, 1967.
- [44] L. Pedersen, K. Morokuma, *Journ. Chem. Phys.*, 46, 3941, 1967
- [45] D. W. Schwan, *J. Journ. Phys. Chem.*, 65, 1320, 1961

### 5.2.1. Alte metode și procedee aplicate în studiul elastomerilor

Aplicarea metodei interferențiale la studiul dilatării termice a cauciucului [92], a scos în evidență faptul că variația coeficientului de dilatație se produce în realitate într-un interval de temperatură de circa  $40^\circ\text{C}$ , respectiv, între  $-71^\circ\text{C}$  și  $-67^\circ\text{C}$ . Se observă însă că metodele rapide ale acestora, prin această caracteristică a lor, valorile diferite ale mărimii abordate experimental, în special în cazul materialelor cauciuc, au proprietăți de relevare remarcabile.

Așa, de exemplu, metodele și procedeele de investigație științifică moderne, cu viteză de intervenție mare față de metodele clasice, dau valori mai mari pentru temperatura de surînderi. Dacă se poate realiza o corespunzând determinării acestor proprietăți la temperaturi mai joase, acestea toare favorizează relevarea unor temperaturi de tranziție vitroasă mai mici, atunci când viteza de variație a temperaturii de lucru este mai mică.

Aste interesează de reținut că măsurătorile de deformare la echilibru termic conduc la valori cu atât mai ridicate, cu cât intervalul de timp scurs între aplicarea sarcinii și măsurarea deformăției este mai scurt.

Observațiile de acest gen au devenit deosebit de interesante în ceea ce privește cinetic al propriu-zis al tranziției sticloase la materialul de studiu. În urma studiului sistematic al fenomenelor care au loc la temperaturi de  $93^\circ\text{C}$  și  $95^\circ\text{C}$ , s-a distins mai multor aspecte legate de tranziția vitroasă, care pot fi considerate bazele macroscopice urmărite prin procedul constrîngerii sinusoidale.

Se distinge astfel *tranziția vitroasă mecanică*, legată de deformarea de forfecare a materialului și *tranziția vitroasă dinamică*, care este produsul care îi conferă acest atribut.

Prin primul gen de tranziție se înțelege prin experiențe de laborator și în viață, dar poate fi pas în evidență și prin încercări dinamice cu constrînger sinusoidale. Se constată în acest ultim caz, ca o epruvetă supusă unei constrînger sinusoidale de forfecare la temperatură și frecvență date, reacționează la acțiunea deformantă periodică ca și cum aceasta este destul de slabă pentru a menține lineară comportarea mecanică, deformându-se sinusoidal.

Amplitudinea deformăției și decalajul acestora constituie două mărimi la care cunoașterea permite determinarea caracteristicilor mecanice ale elastomerilor la temperatură și frecvențe judicioasă alese. Aceste caracteristici pot fi exprimate sub forma unui modul sau a complanței corespunzătoare compresiei. Creșterea complanței corespunde trecerii sistemului examinat de la comportarea de sobă în stare sticloasă la starea înalt elastică, pentru timpuri de răspuns de ordinul milisecundelor. Domeniul comportării delimitate de frecvență și de temperatură, în acest mod și în celelalte menționate, este de fapt propriu tranziției vitroase mecanice.

Conceptul tranziției vitroase mecanice apare ca o consecință a valabilității legilor de corespondență între temperatură și frecvență, enunțate în studiile comportării mecanice a polimerilor de T o b o l s k y și apoi de W i l l i a m s, L a n d e l și F e r r y.

Tranziția vitroasă dilatometrică este implicată în experiențe simple care, în principiu, constau în măsurarea, în funcție de timp, a volumului unei probe polimerice intervenind în stare topită și se pune în evidență temperatura tranziției, respectiv și dependența ei de timpul de observație.

diferențelor cazuri particulare, sunt adăugată acestora în concluziile generalizatoare.

Se remarcă de fapt că în timpul unei temperaturi de  $T_{ap}$ , de exemplu a unui compus macromolecular este caracterizată de o înălțime a temperaturii extensive termodinamice. Cu o suită volumul și entalpia definitori pentru starea a nu asmenia materialului comportările de tranziție așa zise de ordinul doi, corespunzător unor schimbări de stări de agregare, în funcție de temperatură ale unor funcții, esențial, observabile printr-o fluctuativitate termică [77] micșorare de refracție [78] proprietăți dielectrice [79], și de comportarea corelării a constatarele proporționale la temperatură la temperatură de tranziție de ordinul doi, în sensul lui Ehrenfest [81].

Tabloul 5

Material	$T_{tr}$ , °C
Cauciucul natural	-73°
G.R.S.	-61°
Polizobutienă	-74°
Hycar G.R.	-23°

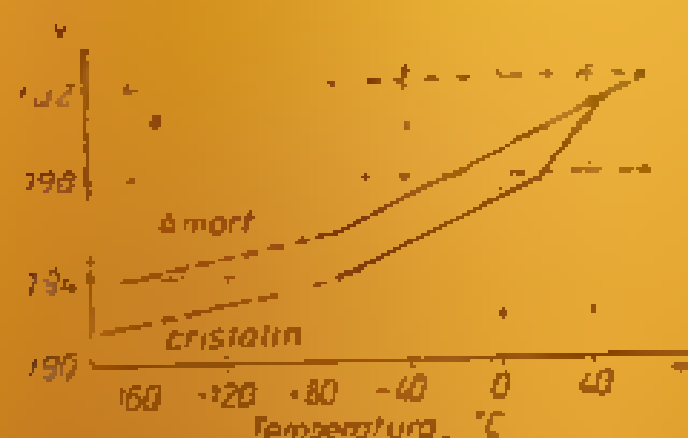


Fig. 51. Variația volumului relativ al cauciucului amorf și parțial cristalin în funcție de temperatură.

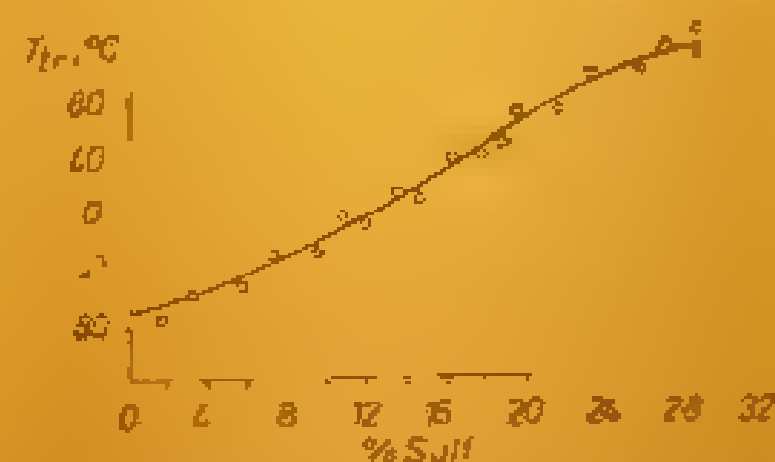


Fig. 52. Curba dependenței de raportul dintre amestec de temperaturii  $T_{tr}$  și compoziția de cauciuc.

În fizica elastomerilor devin decisive interpretările în termenii proceselor moleculare bazate pe considerarea tranzițiilor ordine-dezordine corespunzătoare creșterii temperaturii și limitării mișcării macrolanțurilor sau lanțurilor elementare. Corelarea aspectelor fundamentale ale tranzițiilor de faza clasice și ale tranzițiilor termodinamice de ordinul doi [82 - 84] a dus la susținerea, în cazul elastomerilor, a modalităților proprii unora sau altora, în favoarea evanescenței adecvate, cu modalități proprii așa-numitelor tranziții vitroase.

Tranzițiile vitroase observate experimental la elastomeri presupun interpretări diferite de cele făcute în sensul lui Ehrenfest, remarcându-se faptul că acestea reclamă efectiv un interval de temperatură de câteva grade, iar temperatura relevată depinde într-o anumită măsură de caracteristicile procesului experimental.

## 5.2 Metode termomecanice

Încercările termomecanice în investigarea proprietăților fizico-structurale ale materialelor cauciuceoase și în special, în elucidarea mecanismelor subtile ale comportărilor deformaționale realizează tipic tensiunea constrângerilor termice



cu indice adimensional (S = c<sub>l</sub>) și temperatura se exprimă prin relația

$$\left(\frac{dT}{dT_0}\right)_l = \left(\frac{1}{T_0}\right) \left(\frac{\partial Q}{\partial l}\right)_T, \quad (256)$$

apare necesitatea luării în considerație a căldurii specifice a materialului c<sub>l</sub> la lungime constantă și a căldurii de expansiune izotermă  $\left(\frac{\partial Q}{\partial l}\right)_T$  care se poate sufla o probă de cauciuc de măsură unitară.

Variația temperaturii la extensie se poate afla de la  $T_0$  la  $T$  se obține integrând (256),

$$\Delta T = \int_{T_0}^T \left(\frac{c_l}{T_0}\right) dl, \quad (257)$$

La extensii mari, variația efectului termic se complică asemănător variației entalpiei interne și depinde de natura elastomerului.

În figura 6 sînt ilustrate curbele tipice ale variației temperaturii la alungire adiabetică și la comprimare.

Pînă la alungirea de 230%, curba variației temperaturii în funcție de acest parametru demonstrează reversibilitate, dar de la această valoare în sus încălzirea, respectiv răcirile, nu mai sînt reversibile. Răcirile la comprimare apar din cauza marei de căldură la alungire (curba continuă). Responsabilă de această încălzire este căldura de distanțare conform teoriei defectului primar datorită variației entropiei conformaționale.

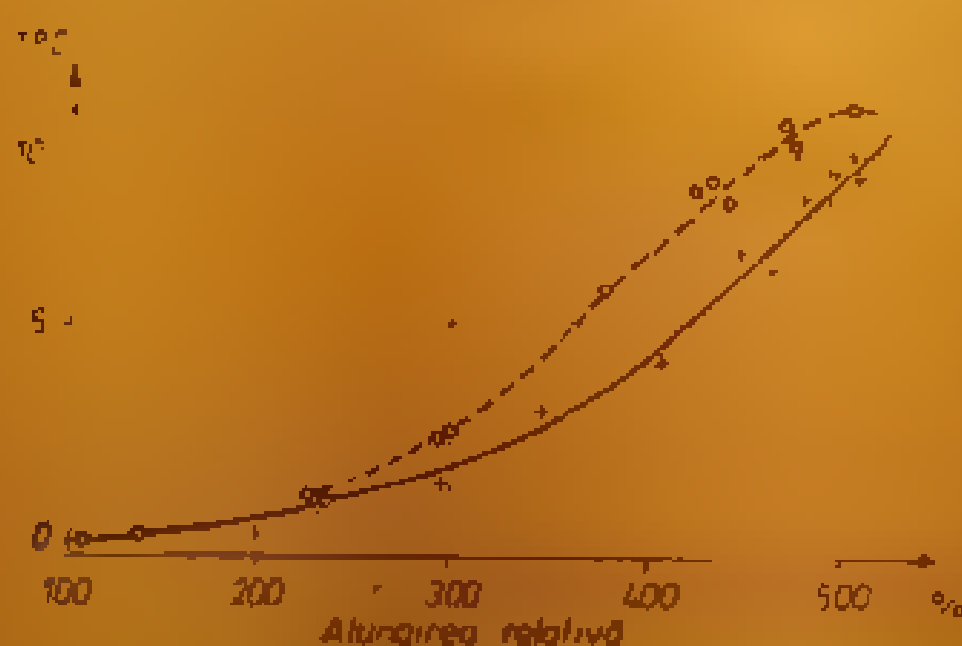


Fig. 50. Curbele tipice ale variației temperaturii la alungire adiabetică și la comprimare.

Neoprenul (polichlorbutadiena) cristalizabil la alungire prezintă, spre deosebire de cauciucul natural vulcanizat, o curbă de comprimare situată mai jos decât curba de alungire. Acest efect se poate explica prin procese de relaxare mai pregnante în deformabilitatea neoprenului decât în cazul cauciucului natural vulcanizat.

Cauciucurile necristalizabile, în asemenea experimente, manifestă efecte de încălzire foarte slabe, în timp ce neoprenul, de exemplu, se caracterizează printr-o variație a temperaturii la alungire adiabetică de pînă la 14°C. Cauciucul vulcanizat cu 8%, sulf, care cristalizează, nu se încălzește cu mai mult de 3°C.

## Capitolul V

# EXPERIENȚE SEMNIFICATIVE ÎN FIZICA ELASTOMERILOR

### 5.1 Verificarea experimentală a teorelizării unor fenomene

Confruntarea unor aspecte și concluzii teoretice, proprii elastomerilor, cu experiența și practica comportă soluționarea a două tipuri de probleme asociate modalităților de verificare: prima problemă privește stabilirea favorabilității condițiilor de lucru pentru echilibrul, iar a doua, determinarea și controlul sursei de eroare, a toleranței și preciziei estimărilor mai înalte masa moleculară a lanțului elementar. Acuratețea măsurătorii caracterizării rețelei din punct de vedere structural și cinetic este conținută în realizarea echilibrului adecvat, care, de regulă, este dificil.

Degradarea mecanică, cauzată de timpul testării sau aplicării neglijente a procedurilor de măsurare, este o problemă experimentală denaturizând rezultatele și interpretarea lor.

Actul veridicării experimentale a unor relații teoretice și al formulării unor interdependențe cantitative empirice trebuie să se soldeze cu introducerea în evaluarea întregului rezultat unor constante empirice de proveniență accidentală sau de natură simplă, ceea ce formal lipsa unor informații esențiale referitoare la constantele empirice.

#### 5.1.1. Efectul Gough-Joule

Unul din cele mai interesante și bine cunoscute fenomene, alături de unele elastice a cauciucului îl constituie așa-numitul *efect Gough-Joule*, descoperit de Gough în anul 1805. Gough a constatat că o bandă de cauciuc întinsă de o greutate suspendată de ea, dacă este încălzită se contractă; procedând la răciră ei, banda se lungeste. O experiență simplă de acest gen demonstrează reversibilitatea variației lungunii probei de cauciuc și repetarea nelimitată a ciclului încălzire—răcire.

Procedând la încălzirea aceluiași probe, dar menținând constantă lungimea ei prin adaptarea solicitării, tensiunile în probă cresc.

Joule, în 1859, confirmă descoperirea efectului termic al contractiei cauciucului prin încălzire obținând rezultate experimentale verificate de Guth și James în anul 1943. În figura 47 este arătată creșterea temperaturii cauciucului cu alungirea sa relativă.

Meyer și Ferry, în 1935, au urmărit încălzirea unei probe de cauciuc menținute la extensiunea constantă de 350% și au obținut dependența terstatică de temperatură de la  $-75^{\circ}\text{C}$  la  $+75^{\circ}\text{C}$  (fig. 48). Ei au ajuns la concluzia că tensiunea cauciucului crește linear între  $-60^{\circ}\text{C}$  și  $+60^{\circ}\text{C}$ , după ce de la  $-75^{\circ}\text{C}$  pînă la  $-60^{\circ}\text{C}$  descreștuse. Discontinuitatea corespunde trecerii de la proprietățile caracteristice cauciucului la proprietățile unui solid ordinar și rigid stabil. Pentru cauciucul nevulcanizat, discontinuitatea apare la  $+70^{\circ}\text{C}$ .

Metoda de calcul a funcției de distribuție a unghiurilor de întindere a  
forței

$$w = \left( \frac{n\beta}{\operatorname{sh} \beta} \right) \exp(\beta \cos \theta) \cdot \frac{1}{2} \sin \theta \cdot d\theta, \quad (248)$$

unde  $w$  este funcția de distribuție a unghiurilor de întindere sub un interval inf.  
limitat de la  $\theta = 0$  până la  $\theta = \pi$  (vezi (248) și (249)), care depinde de întinderea  
reală a lanțului, exprimat prin

$$\frac{r}{nl} = \operatorname{cth} \beta = \frac{1}{g} = I(\beta), \quad (249)$$

unde  $L$  este funcția lui Legendre de ordinul întâi (vezi (247)).  
Probabilitatea de întindere a lanțului este, în consecință, proporțională  
cu funcția  $I(\beta)$ , care este, în acest caz, funcția de distribuție a  
unghiurilor de întindere, direct din distribuția unghiulară a

$$\ln W(r) = \text{const} - n \left( \frac{r}{nl} \right)^2 \quad (250)$$

Entropia de întindere a lanțului, poate fi expresivă proporțională  
cu logaritmul invers al probabilității (250), sau, în consecință, cu

$$S = - \ln W(r) = n \left( \frac{r}{nl} \right)^2 + \ln \frac{2}{\operatorname{sh} \beta} \quad (251)$$

unde, în continuare,  $\beta = \arg L(r/nl)$ .

În această situație, forța deformantă la nivelul lanțului cu capetele liberizate  
se exprimă prin relația

$$F = \frac{3kT}{l} \arg L \left( \frac{r}{nl} \right) \quad (252)$$

Dezvoltarea în serie a funcției  $\beta$  ca

$$\arg L \left( \frac{r}{nl} \right) = 3 \left( \frac{r}{nl} \right) + \frac{9}{5} \left( \frac{r}{nl} \right)^3 + \frac{297}{175} \left( \frac{r}{nl} \right)^5 + \dots \quad (253)$$

din care se vede că dacă  $r/nl$  nu este mai mare decât  $\sim 1,3$ , atunci termenii  
care conțin  $r/nl$  de ordin superior primului pot fi neglijati și astfel se  
constată că (252) se concretizează conținând parametrul  $r/nl$  și  $l$  într-o formă  
mai accesibilă.

$$F = \frac{3kT}{nl} \frac{r}{l} \quad (254)$$

Dependența dintre forță și alungire în întreg domeniul de la  $r/nl = 0$   
la  $r/nl = 1$  se subordonează relației (252), luând forma din figura 46 (60-70).

Lucrul deformației sau potențialul elastic în unitatea de volum se exprimă în termeni deja cunoscuți și corelați mai înainte prin relația

$$I_K = \frac{1}{2} N k T (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (235)$$

sau

$$I_K = \frac{1}{2} G (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (236)$$

Ultima relație este fundamentată prin caracterul restrâns și totuși ilustrativ al redării (doar prin intermediul unor parametri macroscopici, cum sunt modulul forfecării  $G$  și extensiile principale  $\lambda$ ) comportării elastice gaussiene a elastomerilor.

Potențialul elastic este proporțional cu temperatura și acest lucru rezultă din considerentele anterioare stabilind relația (236).

În celelalte [62] evidențiază de asemenea ca semnificative pentru acest domeniu de preocupări relațiile existente între extensiile principale și tensiunile principale - ( $i = 1, 2, 3$ ), proprii sistemelor elastomere, deformabile în limită gaussiană

$$\left. \begin{aligned} \tau_1 - \tau_2 &= G(\lambda_1 - \lambda_2), \\ \tau_2 - \tau_3 &= G(\lambda_2 - \lambda_3). \end{aligned} \right\} \quad (237)$$

Tensiunile principale se determină cu o precizie pînă la constanta arbirară impusă de invarianța volumului elastomerului deformat, incompresibil în accepțiunea comprimării hidrostatice, introdusă prin presiunea  $p$ :

$$\tau_1 = G\lambda_1^2 + p, \quad \tau_2 = G\lambda_2^2 + p, \quad \tau_3 = G\lambda_3^2 + p. \quad (238)$$

Gradul nedeterminării intervenției parametrului  $p$  se reduce grație cîmpoșterii uneia sau mai multora dintre elementele principale ale deformației, astfel încît ecuațiile generale (237) să nu admită decît soluții unice. În cazul alungirii simple, concomitentă cu contracția transversală care face necesară considerarea coeficientului lui Poisson, notînd  $\lambda_1$  cu  $\alpha$  și observînd că  $\lambda_2 = \lambda_3 = \alpha^{-1}$  se deduce

$$\tau_1 - \tau_3 = \alpha f_\alpha = G \left( \alpha^2 - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (239)$$

sau

$$f_\alpha = G \left( \alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right), \quad (240)$$

cu  $f_\alpha$  reprezentată ca în relațiile similare anterioare, efortul unitar în cazul trinderii omogene. În acest caz se admite că

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda; \quad \lambda_3 = 1/\lambda^2 \quad (241)$$

Densitatea de probabilitate  $W(\mathbf{r}, \mathbf{v})$  a unui lanț să aibă o extremitate fixată prin coordonatele  $x, y, z$  și să fie dependentă fiind de orientarea vectorului atase distanței  $r$  dintre extremități prezintă în interes particular în exprimarea entropiei în virtutea asocierii lui Boltzmann.

Se afirmă astfel că la echilibru, diferitele stări posibile sînt echiprobabile și că probabilitatea termodinamică a unei asemenea stări este proporțională cu probabilitatea de existență a acelei stări. În consecință, entropia  $s$  a unui lanț se exprimă:

$$s = k \log W(\mathbf{r}, \mathbf{v}, z) \cdot \Delta x \Delta y \Delta z \quad (223)$$

sau

$$s = \text{const.} + k \log \Delta r^3, \quad (224)$$

indicînd dependența constantei aditive de mărimea volumului  $\Delta x \Delta y \Delta z$  afectat extremității fixe a lanțului, mărime care intervin în semnificația din relația forței elastice sau a tensiunii unui lanț, definită și sub forma

$$f = -T \frac{\partial s}{\partial r} = 2kTbr. \quad (225)$$

Entropia este maximă atunci cînd capetele lanțului, cînd  $(r = 0)$  și se micșorează treptat cînd  $r$  crește. Macrolanțul dă naștere entropiei mișcării conformațiilor sale și nu faptului că ar avea o anumită conformație,  $s = k \ln \Omega$ , dacă  $\Omega$  reprezintă numărul conformațiilor posibile. Tensiunea în lanțul cu capetele fixate este influențată de fluctuațiile mișcării termice datorită naturii ei statistice: dacă macromolecula este supusă acțiunii unei tensiuni constante, lungimea ei  $r$  fluctuează, dar aceste fluctuații sînt mai puțin importante cînd numărul entităților repetabile din lanț este relativ mare. De fapt, în formula (225) este redată mărimea medie a tensiunii într-un interval de timp dat, cînd  $r$  nu depășește aproximativ o treime din lungimea de contour  $L$  a macrolanțului: pentru valori  $r < \frac{L}{3}$ , aproximația gaussiană devine treptat

neadekvată, impunîndu-se găsirea unei funcții de distribuție mai riguroase, mai concordantă cu starea lanțului întins.

#### 4.4.4. Caracterul entropiei al potențialului elastic

Examinarea deformărilor omogene macroscopice a elastomerilor are la bază cele trei rapoarte de extensie principală după direcțiile ortogonale convenabil alese în volumul elementar supus alin deformării, în condiții unei deformății convenabil alese, cubul unitar devine un paralelipiped de laturi  $x, y$  și  $z$ .

Elongările principale, în general, cînd se ajunge prin alungire de la  $(x, y, z)$  la  $(x', y', z')$ , respectiv  $\lambda',$  se exprimă simplu prin relațiile:

$$x' = \lambda_1 x, \quad y' = \lambda_2 y, \quad z' = \lambda_3 z, \quad (226)$$

valabile și în deformările care implică și roțiri. Dacă direcțiile de referință ale elementului sînt alese distincte coincid cu direcțiile principale ale deformării.

Din relațiile (209) și (212) rezultă:

$$dE = \tau dl + T ds \quad (216)$$

care, confruntată cu (210) dă

$$dP = \tau dl - S dT. \quad (217)$$

De aici se ajunge la derivată parțială

$$\left( \frac{\partial E}{\partial l} \right)_T = \tau$$

și

$$\left( \frac{\partial P}{\partial l} \right)_T = \tau. \quad (218)$$

care, concordant cu una din proprietățile derivatelor parțiale, permit scrierea relației

$$\frac{\partial}{\partial l} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial E}{\partial l} \right), \quad (219)$$

și ca urmare, din (218),

$$\left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = \left( \frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_l \quad (220)$$

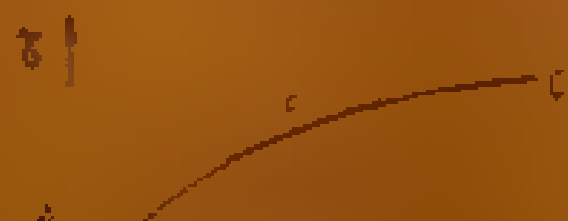
Ultima relație prezintă un deosebit interes, deoarece introduce în calcule așa numitul *coeficient de temperatură al tensiunii*, exprimat prin variația entropiei pe unitatea de alungire la  $T = \text{constant}$ .

Coeficientul menționat

$$\alpha_T = \left( \frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_l, \quad (221)$$

inclus corespunzător în relația (211), conduce la următoarea formă a acesteia

$$\left( \frac{\partial E}{\partial l} \right)_T = \tau + \alpha_T T. \quad (222)$$



importantă ca suport teoretic în confruntarea cu experiența.

Datele experimentale obținute măsurând diferențele valorilor ale tensiunii în condiții de echilibru, la lungime constantă și la diferite temperaturi, ajungă la determinarea acestui coeficient de temperatură al tensiunii. În figura 44 este reprezentată

Fig. 44. Coeficientul de temperatură al tensiunii  $\alpha_T$  în funcție de temperatura  $T$  la  $l = 14,4 \text{ cm}$ .

Producerea unei deformații într-un material elastic comportă efectuarea unui lucru mecanic. Dacă deformația este reversibilă, lucrul efectuat se regăsește ca variație a energiei interne a sistemului material, care reunește schimbările de căldură aferente deformației și lucrului. Având în vedere primul principiu al termodinamicii se scrie:

$$dE = dQ + dL_m, \quad (206)$$

luând în considerație variațiile infinitezimale ale energiei interne  $E$ , ale căldurii  $Q$  și lucrului mecanic  $L_m$ .

Dacă se ține seama și de principiul al doilea, prin care se exprimă variația entropiei  $dS$  în orice proces reversibil, relația (206) devine

$$dE = T dS + dL_m. \quad (207)$$

Se apreciază astfel că deformația se produce convenabil pentru ca procesul să poată fi considerat reversibil.

Atunci când alungirea unei probe se efectuează în condiții de echilibru și la temperatură constantă, se impune relația

$$dL_m = dF, \quad (208)$$

care evidențiază, în acest caz, identitatea lucrului mecanic cu energia liberă Helmholtz:

$$F = E - TS. \quad (209)$$

În baza precizărilor necesare cu privire la condițiile concrete ale deformării probei elastice se scrie

$$dL_m = \tau dl - p dV, \quad (210)$$

ștind că dacă o solicitare  $\tau$  se aplică izoterm și reversibil probei, odată cu variația  $dl$  apare și o contracție transversală  $-p$  care determină variația de volum  $dV$ .

Se admite așadar că perturbarea slabă a echilibrului sistemului este redată de  $-p dV$ , în timp ce  $\tau dl$  indică lucrul elementar al forței deformante.

Pentru rigurozitate, se impune considerarea ambilor termeni din partea dreaptă a relației (210). În cazul elastomerilor însă, variația volumului  $dV$  este extrem de mică și dacă  $p$  este chiar presiunea atmosferică, atunci termenul  $p dV$  este față de  $\tau dl$  de  $10^3 - 10^4$  ori mai mic. Deci, în primă aproximație, pentru un elastomer se admite că termenul aferent variației volumului materialului foarte puțin compresibil este neglijabil în raport cu cel corespunzător alungirii produse probei și astfel, se scrie:

$$\tau = \left( \frac{\partial F}{\partial l} \right)_T = \left( \frac{\partial E}{\partial l} \right)_T - T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T. \quad (211)$$

Din relațiile (208) și (210) se deduce că tensiunea din probă este egală cu variația energiei libere Helmholtz raportată la unitatea de alungire.

$$\tau = \left( \frac{\partial L_m}{\partial l} \right)_T, \quad (212)$$

considerând  $F$  substituibil cu  $L_m$ , când  $p = 0$ .



Defectul schematizat prin (a) constă în impletirea macrolanțurilor care influențează rețeaua aproape ca și legăturile chimice transversale. Tipul (b) se caracterizează prin atingerea părților aceluiași lanț într-un punct al său, cu formarea unei bucle închise. Ultimul tip de defecte (c) provine din lanțurile care sînt prinse în rețea doar printr-un singur capăt. Segmentele de cap ale lanțurilor nu sînt, în interpretarea lui Flory, elemente ale scheletului rețelei.

Flory consideră că din  $n$  molecule se poate realiza o structură de rețea cu legături intermoleculare, fără nici o buclă închisă; orice legături transversale în plus ar trebui să ducă la formarea de punți și deci, de celule de rețea. Fiecărei asemenea punți suplimentare îi corespunde o buclă sau două celule.

Notînd cu  $\frac{1}{2} v_0$  numărul total al legăturilor transversale și cu  $\nu$  numărul efectiv al legăturilor care formează rețeaua se poate scrie, înlocuind  $p$  cu  $\nu$ :

$$\frac{1}{2} \nu = \frac{1}{2} v_0 - \pi. \quad (203)$$

Se constată că numărul lanțurilor efective este de două ori mai mare, adică:

$$\nu = v_0 \left( 1 - \frac{2\pi}{v_0} \right) = v_0 \left( 1 - \frac{2M_{10}}{M} \right), \quad (204)$$

unde  $M$  este masa moleculară a polimerului și  $M_{10}$  — masa moleculară medie a lanțului cu segment terminal. Concluzia trasă din relația (204) aparține valabilă numai atunci cînd numărul legăturilor transversale este destul de mare ca toate moleculele să fie legate reciproc într-o structură.

Influența celorlalte tipuri de defecte este înglobată de Flory într-un factor  $g$ , încît expresia finală a modului  $G$  devine:

$$G = g \frac{\rho R T}{M_{10}} \left( 1 - \frac{2M_{10}}{M} \right). \quad (205)$$

Exprimarea modului de forfecare  $G$  cu ajutorul unor parametri moleculari importanți constituie un progres, determinat totuși de modul original și eficient de a aborda problemele rețelei materialelor similare caucului de către W. Kuhn, James, Guth, Flory, Treloar etc.

#### 4.4. Abordarea termodinamică a înaltei elasticități

Dezvoltarea unei teorii moleculare unitare și cuprinzătoare asupra înaltei elasticități cauciucosae are la bază calculul entropiei sistemului macromolecular, pornind de la relația lui Boltzmann aplicabilă fiecărei entități structurale, fundamentală pentru sistem.

Evaluarea deformației și a efectelor acesteia la nivelul volumului elementar, sau al macromoleculii, ca sistem cooperativ unidimensional comportă reținerea acelor modele moleculare de structuri susceptibile încadrării în clasa

ticitate bookecană. Modificările în lungime și direcție ale resoartelor imaginate concordă cu acțiunea deformantă din elastomer, atât ca direcție cât și ca intensitate. Se pot stabili unele corespondențe între pozițiile punctelor de punctare corespunzătoare stărilor (a) și (b). De asemenea, pot fi comparate lungimile lanțurilor elementare în cele două stări.

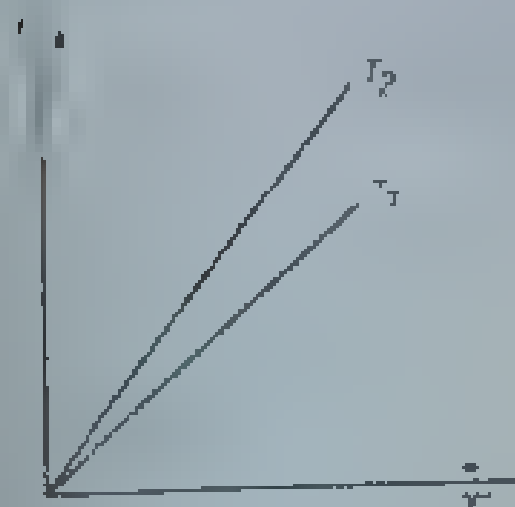


Fig. 39. Dependenta forței elastice moleculare de temperatură ( $T_1 < T_2$ ).

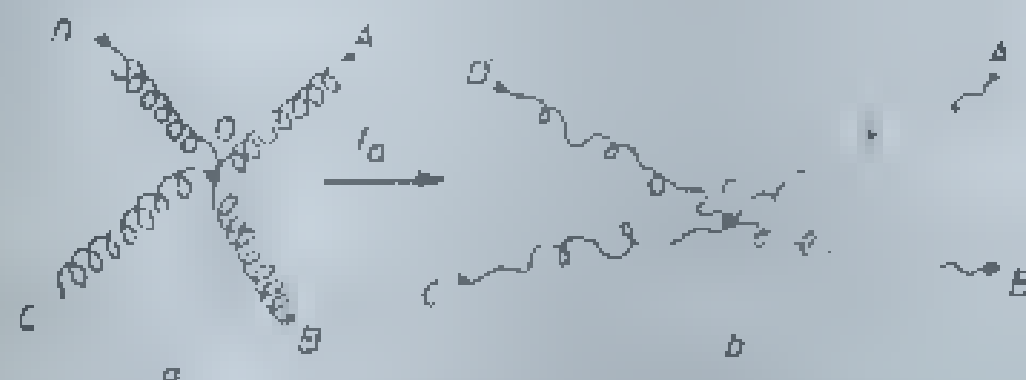


Fig. 40. Deformarea unui element de rețea: a - stare neionizată, b - stare ionizată.

Relația teoretică finală între forța care acționează pe unitatea de arie a secțiunii transversale inițiale a probei elastomere deformate și raportul extensiei  $\lambda$  are forma

$$f = G (\lambda - 1/\lambda) \quad (198)$$

unde  $G$  are atributul modului de forfecare, fiind o constantă elastică determinată de concentrația elementelor de rețea considerate. În aceste condiții, deformarea elastică de forfecare, caracterizată de modulul

$$G = d_r k T, \quad (199)$$

ramâne proporțională cu  $T$ , dar și cu densitatea de reticulare  $d_r$ . Se poate afirma astfel că fiecare element de rețea adăugat produce o scontată creștere a valorii modului  $G$ . Totuși, încleșcirea lanțurilor și dispersarea statistică a nodurilor într-o rețea reală nu permite o strictă dependență lineară între  $G$  și cantitatea, inclusă în sistem, de agent de reticulare, mai ales la începutul procesului.

#### 4.3.1. Aproximații și previzări în teoria rețelei

Teoria lui Kuhn [21] a atras după sine o serie de metode destinate rezolvării problemelor decurgând din conceptul reticulării polimerilor. Aceste metode [60], [28], [61], [62], [63] au contribuit la consolidarea teoriei rețelei datorită unor rezultate convergente, deși controversele nu au lipsit în formulările diferiților specialiști angrenați în abordarea problemelor respective.

Freloar preluând și dezvoltând teoria rețelei lui Kuhn, admite că toate lanțurile elementare au aceeași lungime de contur, dar nu consideră că volumul se schimbă prin deformarea sistemului reticulat încât deformarea să fie afină, distribuția lungimii  $r$  a lanțurilor nedeformate este de tip gaussian după ambar.

James și Guth [60] demonstrează că nodurile rețelei nu pot fi considerate fixe ca în modelul lui Kuhn, atribuindu-le capacitatea de a

gaze. Aşa se explică tolasirea lor cu precizie la confecţionarea camerelor cu aer ale pneumaticilor de autovehicule sau de avion. O peliculă de elastomeri de acest gen depusă în interiorul anvelopelor de cauciuc, diminuează folosirea camerelor cu aer.

### 4.3. Proprietăţile de reţea ale elastomerilor

Un calcul simplu poate demonstra cum se repercutează prezenţa legăturilor transversale aferente unui macrolanţ, la nivelul proprietăţilor macroscopice ale elastomerilor reticulaţi. Astfel, se poate conştat că deformăţia elastică a cauciucului ar putea atinge valori şi mai mari decât cele semnalate în diverse circumstanţe.

Se ştie, de exemplu, că macromolecula de cauciuc natural, cu  $M \approx 3 \cdot 10^5$  şi  $M_0 = 68$ , conţine circa 4 400 de unităţi izopreno în lanţ. Numărul legăturilor C-C este de  $4 400 \times 3 = 13 200$ , înălţimea a conturului unui asemenea lanţ este  $L = 13 000 l$ , dacă  $l$  este lungimea unei legături. Astfel, macromolecula considerată cu un lanţ parafin cu  $\theta = 109^\circ 30'$ , se deosebeşte de  $(r^2)^{1/2}$  este echivalent cu 162  $l$ . Rezultă de aici că limita extensibilă a macrolanţului de cauciuc natural poate fi exprimată prin relaţia simplă  $(13 200 / 162) / 162 = 80$ . În realitate se admite doar o extensibilitate de circa patru ori mai mică la scara macrolanţului şi ceva mai mică în condiţiile alungirii unei probe.

Evident că diferenţele de acest fel se rădăcinesc asupra proprietăţilor fizico-structurale ale cauciucului şi se datoresc particularităţilor de reţea ale structurilor elastomere. Caracteristicile conformaţionale şi cinetico-moleculare ale macrolanţurilor sînt sensibil afectate de valoarea coeficientului de pontaj.

În cazul elastomerilor cu grad de reticulare mic devine posibilă corelarea dintre particularităţile de microstructură şi proprietăţile macroscopice, în cadrul unor procese care implică funcţii termodinamice caracteristice şi bilanşuri energetice concludente.

Examinarea legăturilor de variaţie a parametrilor termodinamici în procesul deformaţiei înalt elastice permite aprofundarea mecanismelor de manifestare a proprietăţilor de reţea specifice elastomerilor. Într-un asemenea context, este necesar să se ţină seama că deformabilitatea înalt elastică poate fi investigată cu maximum de eficienţă şi posibilităţi de generalizare pornind de la sisteme elastomere caracterizate de reţele tridimensionale cu densitate de reticulare slabă.

Se consideră că punţile de legătură aferente unui lanţ macromolecular au o distribuţie gaussiană de-a lungul acestuia şi că deformările sînt astfel alese, încît acelaşi caracter să se păstreze şi datorită creşterii nu prea mari a distanţelor dintre punţi. Este ştiut că pentru a schimba starea cuantică a unei molecule mari trebuie o energie mult mai mică decât aceea necesară pentru a produce asemenea modificări la nivelul unui atom şi că din acest punct de vedere, sistemele elastomere reticulate nu comportă abordări cuantice atît timp cît microdeformabilitatea la scară atomo-moleculară exclude bilanşurile energetice prea importante.

În orice caz, mişcarea de ansamblu şi deformabilitatea macrolanţului într-o reţea elastomerică nu pot fi deplin înţelese pînă nu sînt bine cunoscute legăturile mişcării segmentelor de lanţ sau ale lanţurilor elementare. Una dintre problemele deformării reţelei constă în stabilirea unei relaţii între forţa care are drept efect extensia macrolanţului şi extensibilitatea acestuia, în acest caz, modelele de molecule elastice se dovedesc utile şi în explicarea

În stare perturbată, când rețeaua este supusă unei deformări și se produce o redistribuire a vectorilor  $\vec{r}$  se impune o nouă integrală de normalizare:

$$Z_R = Z^{n_0} \cdot (\sum n_i)! \frac{\prod W_0(r_i)^{n_i}}{\prod n_i!} \quad (193)$$

*Efectul densității de rețulare asupra rezistenței mecanice a unui elastomer evidențiază rolul jucat de concentrația punților transversale sau de lungimea lanțurilor elementare în modificarea unor caractere cinetico-structurale ale macrolanțurilor.*

*Densitatea de rețulare*

$$\rho_r = \frac{v}{V} \quad (194)$$

este definită simplu ca raportul dintre numărul  $n_i$  al lanțurilor elementare și volumul  $V$  al rețelei care le conține, sau ca masa moleculară a lanțului elementar,

$$d_r = \frac{v}{V}, \quad (195)$$

cînd se cunoaște numărul  $v$  de moli din volumul  $V$  al rețelei, tot așa, dacă se ține seama de raportul dintre densitatea  $\rho$  a elastomerului și masa moleculară  $M_p$  a lanțului elementar, se poate defini densitatea de rețulare, sau gradul reticulării,

Elasticitatea moleculară și flexibilitatea macrolanțului sînt influențate direct de numărul punților transversale care revin într-o rețea unui lanț, constituind un criteriu de rețulare sub denumirea de *coeficient de punțare*:

$$c_p = d_r \langle P \rangle. \quad (196)$$

Atît gradul de polymerizare  $\langle P \rangle$ , cît și parametri  $c_p$  și  $d_r$  pot fi determinați pe cale experimentală prin diverse metode care duc la rezultate comparabile și convergente [27], [58].

Cunoașterea parametrilor caracteristici rețelelor elastomere permite clasificarea lor și explicarea anumitor particularități de comportare fizico-chimică.

Masa moleculară a unui elastomer este afectată chiar și de o rețulare slabă. Solubilitatea unui polimer și comportarea sa în stare de gonflare, sau de imbibare, sînt influențate de particularitățile de rețulare ale acestuia. Calculul densității de rețulare și confruntarea valorilor reale și măsurate ale parametrilor de rețulare [12] facilitează înțelegerea și corelarea diferitelor efecte implicate în starea și comportarea elastomerilor. Așa, de exemplu, în anumite condiții experimentale, se constată că modulul lui Young este direct proporțional cu gradul reticulării.

Cu cît este mai mare gradul reticulării, cu atît se mășorează posibilitatea orientării lanțurilor la deformarea elastomerului și devine mai mică rezistența sa mecanică. În timpul etrării unei probe de elastomer (fluaș viscos), o rețea foarte slabă favorizează exteriorizarea însușirilor elastice, diminuînd alunecarea relativă a macrolanțurilor; învingerea legăturilor dintre atomii de carbon și cei de sulf dintr-o rețea cauciucosă comportă 66-68 kcal/mol.

echivalentă cu

$$E_p = -\frac{1}{2} \tau_i \delta_i, \quad i = 1, 2, \dots, 6, \quad (184)$$

sau

$$E_p = -\frac{1}{2} \tau_{ij} \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3. \quad (185)$$

Energia potențială  $E_p$  nu depinde de direcția axelor de coordonate, în cazul unui sistem izotrop. Caracterul amorf al structurii de lanțuri și elasticitatea conformațională pot fi atribuite fazei la abordării tensoriale a deformabilității modelului idealizat.

#### 4.2.2. Efectele reticulării

Se definește ca *rețea*, sau *lanț*, un ansamblu de lanțuri dintr-o structură macromoleculară, legate unul de altul în diverse puncte astfel încât întreaga lor masă să constituie o formațiune moleculară omogenă prin influențele exercitate asupra proprietăților macroscopice ale sistemului considerat. Distribuția punctelor de legătură sau a punților transversale (*cross-links*) este întâmplătoare în sistemul reticulat tridimensional.

Procedeele clasice al reticulării, descoperite în primele jumătate a secolului trecut de Goodvear și independent, de Hancock, care au realizat pentru prima dată vulcanizarea cauciucului natural rezidă de fapt în incorporarea sulfurii în masa cauciucului crud. Condițiile vulcanizării presupun încălzirea unui amestec de cauciuc crud și de pudră de sulf la temperatura de  $130^\circ\text{C}$ , astfel încât sulfurii să difuzeze prin amestecare în masa de cauciuc. Se ajunge astfel la o anumită asociere a atomilor de sulf cu moleculele cauciucului, mai exact la formarea punților covalente ( $\text{—S—S—}$ ) între lanțurile polizoprenice. Asemenea reticulări, sau vulcanizări, se pot produce pe diverse căi, dependente de proprietățile chimice ale polimerului susceptibil de modificări structurale de acest gen, ca și de natura factorilor reticulanti (formaldehidă, tereftalaldehidă, dicumul peroxidul, *p*-benzochinona, radiațiile  $\text{Co}^{60}$ ).

Legăturile covalente transversale transmit tensiunile de la lanț la lanț și conferă totodată sistemului o anumită rigiditate care îl face rezistent la curgere. Fiecărui nod de rețea îi revin câte patru lanțuri elementare, se definește ca *lanț elementar* porțiunea cuprinsă între două legături consecutive.

O rețea din  $n_L$  macrolanțuri conține  $n_L$  lanțuri elementare, determinate de prezența în structura ei a  $n_p$  legături transversale. Se deduce ușor că numărul punților  $n_p$  determină aproximativ un număr dublu de lanțuri elementare, adică  $n_L \approx 2n_p$ .

În asemenea estimări devine semnificativ numărul  $2n_L$  al capetelor celor  $n_L$  lanțuri macromoleculare, observînd că acestea au o anumită autonomie în raport cu lanțurile elementare, fiind inapte de participare efectivă la transmiterea tensiunilor elastice în rețea.

Starea și caracterizarea unei rețele de lanțuri macromoleculare comportă interpretări termodinamic-statistice, menite să contribuie la elucidarea aspectelor tipice ale înaltei elasticități.

Teoriile statistice țin seama în dezvoltarea lor de efectele reticulării și de întrepătrunderea acestora cu efecte de altă natură. Exprimarea integralei conformației de rețea în concordanță cu expresiile adaptate reticulării,

În prima parte a acestei curbe, dependența tensiunii de alungiri mici este subordonată legii lui Hooke (I). Cea de a doua parte (II) ilustrează domeniul deformației înalt elastice în care tensiunile mici produc deformări mari. Domeniul următor (III) este caracterizat de importante modificări structurale, deși deformația este puțin sesizabilă în raport cu creșterea tensiunii mecanice.

Cauciucul ideal este creditat cu însușiri conformaționale care se corelează prin legități simple pendinte de proprietățile macromoleculei individuale; legile deformaibilității înalt elastice sînt complicate — în cazul cauciucului real — și de particularitățile de deformare ale formațiunilor supramoleculare.

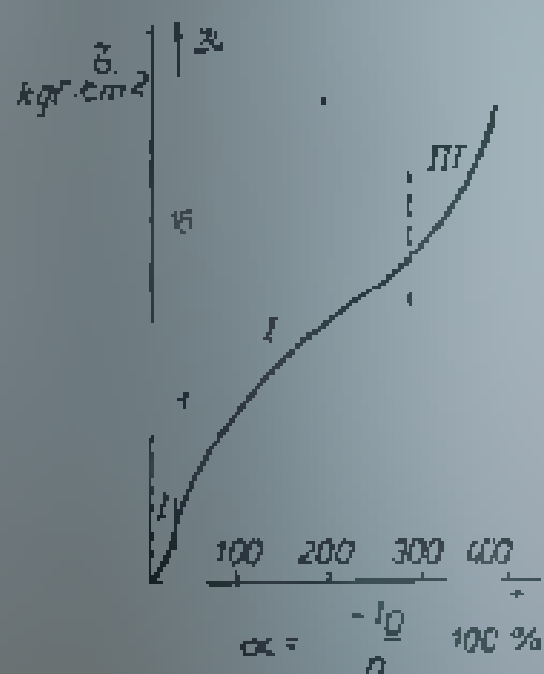


Fig. 18. Aungirea simplă a cauciucului ideal.

Modelul matematic atașat cauciucului ideal compoartă matematizarea proprietăților deformaționale, adică stabilirea unor relații care să reunească logic diferenții parametri de care depind deformațiile, tensiunile, vitezele și accelerațiile lor, timpul, temperatura, intensitatea acțiunii unor câmpuri externe etc. Modelul de calcul trebuie să reflecte proprietățile principale ale materialului real, iar relațiile matematice să conțină parametri esențiali.

Un asemenea model se poate dispensa de accesoriile de tip resort sau cilindru cu piston ale modelelor Kelvin, Maxwell, etc., dacă se bazează pe un sistem închis de ecuații care determină dependența de parametri solicitării a stării subordonate interdependențelor tensiune-deformație și temperatură-timp. Ecuațiile de stare, avînd un algoritm de rezolvare, tre-

buie să conțină șase componente ale tensorului deformație, șase componente ale tensorului tensiune, timpul, temperatura, derivatele în raport cu timpul, sau cu temperatura, ale deformației și tensiunii și coeficienți de material, independenți de variabilele menționate.

Ecuația de stare, condiționată de interdependențele arătate, poate fi redată neexplicit recurgînd la o funcțională de forma

$$\Psi(\delta_{ij}, \tau_{kl}, T, t, a_{ijkl}, \dots) = 0 \quad (173)$$

Avînd în vedere deformațiile respective, funcționala (173) se scrie ca un sistem de șase funcționale:

$$\delta_{ij} = \Phi_{ij}(\tau_{kl}, T, t, a_{ijkl}, \dots), \quad i, j, k, l = 1, 2, 3.$$

Scrierea concretă a acestui sistem de funcționale trebuie să corespundă tuturor legităților fenomenologice cunoscute și în primul rînd, legilor termodinamicii.

Lucrul forțelor deformante nu se transformă numai în energie cinetică și în energie potențială elastică, ci se consumă și în restructurări și modificări structurale, tranziții de fază etc.

Dacă se admite că în procesul deformării, componentele deformației variază infinitesimal cu  $d\delta_{ij}$ , se poate demonstra că lucrul forțelor elastice

Condițiile și caracteristicile elasticității cauciucose pot fi rezumate în termeni următori:

- deformarea elastomerului se produce rapid și fără pierdere importantă de energie sub formă de căldură;
- raportul extensibilității atinge valori între 5 și 10;
- revenirea la forma și dimensiunile originale se face instantaneu, la încetarea acțiunii deformante;
- structura de lanțuri flexibile și interacțiile moleculare slabe sînt mai favorabile stării înalt elastice;
- ordonabilitatea structurală redusă asigură mobilitatea necesară propice elasticității polimerilor înalt elastici;
- reversibilitatea și rapiditatea manifestării acestora sînt condiționate de existența unei reticulări adecvate;
- deformarea este, de regulă, corelată cu variații importante ale element de volum se deformează în același fel;
- modulul de elasticitate tinde să crească odată cu creșterea temperaturii  $T$ ;
- la alungiri mari, variază atât entropia cât și energia internă; în unele cazuri, efectul termic al cristalizării;
- la formarea rețelei cristaline în cauciucul real se modifică substanțial natura deformăției, predominant energetică prin caracterul ei.

## 4.2. Particularități și legități în deformabilitatea elastomerilor

Elasticitatea pură, caracteristică solidelor hookeene, decurge din deformabilitatea microstructurii atomo-moleculare, amplificată, în cazul elastomerilor, de modificarea formei macromoleculilor.

Deformarea unghiurilor de valoare și a legăturilor interatomice este relativ mică, fiind din punct de vedere termodinamic un proces legat doar de variația energiei interne la deformare.

În cazul polimerilor înalt elastici, deformabilitatea are o natură entropică determinantă pentru reliefarea unor particularități ca: alungirea de sute de procente, efecte termice pozitive la deformare, creșterea modulului  $E$  cu temperatura etc.

Distincția care se impune de la o anumită limită de solicitare mecanică între particularitățile manifeste ale elasticității pure și ale deformăției înalt elastice nu poate fi redusă la aserțiunea simplă potrivit căreia elasticitatea înaltă ar putea fi considerată, sau modelată, ca elasticitate de tip Hooke, complicată de procese elementare de ordinul frecării interne. Deformăția înalt elastică are particularitățile și legitățile ei proprii, putînd fi tratată desigur stătător ca și elasticitatea clasică sau ca deformăția plastică.

Legitățile care guvernează mișcarea segmentală, sau rotamerizarea restrictivă, sînt incompatibile cu combinarea mecanică a proceselor elementare responsabile specific de elasticitatea sau plasticitatea sistemelor macroscopice. Nu se poate totuși ignora constatarea conform căreia starea înalt elastică, la deformări mari, reunește și elemente de elasticitate pură și de plasticitate. În condițiile revenirii lente la starea originală. Dăltfel, la alungiri mari, datele teoretice și experimentale pentru cauciucul natural nu mai sînt în deplină concordanță, așa cum se constată la compresiuni și la alungiri relativ mici (fig. 36) [52].



forțele pot fi descompuse în componente normale la suprafața corpului, responsabile de comprimare și componente tangențiale la suprafață, capabile să asocieze concomitent comprimări și o deformare de forfecare sau de alunecare. Presiunea  $p = f/a_0$  caracterizează astfel acțiunea sistemului de forțe, regăsită în sistem prin tensiunea mecanică provocată la nivelul entităților structurale. Considerențele anterioare justifică distincția obligatorie dintre tensiunea normală și tensiunea tangențială.

Pentru presiuni nu prea mari, variația volumului corpului este

$$\Delta V = -3 V_0 \beta p, \quad (165)$$

unde  $\beta$  reprezintă așa-numita *compresibilitate* a materialului comprimat. Relația (165) poate fi considerată ca o formă mai generală a legii lui Hooke. Inversa compresibilității, adică  $1/\beta$ , constituie *modulul de compresibilitate*  $B$ .

Asemănător relațiilor (158) și (164) se poate deduce din (165) relația:

$$\Delta V = -\frac{1}{B} \frac{f}{a_0} V_0, \quad (166)$$

Constantele de material  $E$ ,  $\sigma$ ,  $\nu$ , și  $B$ , remarcate în studiul de deformări elastice a mediilor izotrope, se află într-o anumită interdependență, dovedită experimental și relevată prin relații consacrate ca.

$$E/2 G_\varphi = 1 + \sigma \quad (167)$$

și

$$B = E/3 (1 - 2\sigma). \quad (168)$$

Pentru solidele cu  $\sigma = 1/2$  se constată că

$$E = 3 G_\varphi. \quad (169)$$

Valorile modulelor  $E$  și  $G_\varphi$  sînt constante și descriu complet natura materialelor care satisfac, prin dependența  $\tau(\beta)$  ecuațiile (156) și (162). Reprezentările grafice decurgînd din asemenea dependențe se reduc la drepte care trec prin originea sistemului de axe.

Interdependențele de acest gen sînt mai complicate în cazul sistemelor anizotrope, dat fiind că acestea comportă mai multe constante de material decît cele patru semnalate și corelate mai înainte.

Combinarea celor trei tipuri de deformații simple în limitele elasticității clasice, ca de exemplu, flexiunea sau îndoirea unor fibre, fire benzi, bare, tije etc., ori torsiunea sau răsucirea diverselor materiale elastice complică abordarea teoretică destinată elucidării interdependențelor presupuse de concomitența deformărilor de alungire și comprimare sau de forfecare și alungire, manifeste într-unul sau altul din solidele supuse deformărilor complexe.

Flexiunea este o deformare complexă, rezultată din combinarea deformațiilor simple de întindere și de comprimare. Implicațiile ei la scara structurală macromoleculară apte de înaltă elasticitate largesc mult cadrul îngust al elasticității hookerene.

secțiune de formă pătratică,  $v^3$ . În acest caz, coeficientul lui Poisson pentru un solid hookeean,

$$\sigma = \frac{\varepsilon_{lat}}{\varepsilon_{long}} \quad (157)$$

servește ca o măsură a comprimării laterale  $\varepsilon_{lat}$  care însoțește alungirea barei  $\varepsilon_{long}$ . Dacă secțiunea barei are latura  $x$ , atunci ea se reduce cu  $\Delta x$ , în timp ce lungimea  $z$  a aceleiași bare crește cu  $\Delta z$  prin întinderea datorită forței  $f$ , sau efortului unitar  $f/x^2$ . Comprimarea laterală în aceste condiții, se exprimă prin relația:

$$\Delta x = -\sigma \frac{1}{\mathcal{E}} \frac{f}{a_0} z \quad (158)$$

unde  $\mathcal{E}$  și  $a_0$  au semnificațiile din exemplul dat pentru a ilustra legea lui Hooke;  $a_0$  se identifică, la contractare, cu  $x^2$ .

Deformarea suferită de bară este însoțită de o modificare a volumului ei inițial  $V_0 = zx^2$ ; volumul modificat este  $V = (x - \Delta x)^2 (z + \Delta z)$ , sau, după calcule și renunțarea la termenii de ordin superior, dat fiind că  $\Delta x$  și  $\Delta z$  sînt mici față de  $x$  și  $z$ , se scrie,

$$V = V_0 \left( 1 - \frac{2\sigma}{\mathcal{E}} \frac{f}{a_0} + \frac{f}{\mathcal{E} a_0} z \right), \quad (159)$$

avîndu-se în vedere expresia mărimum  $\Delta x$  din relația (158).

Dat fiind că  $V = V_0 + \Delta V$ , substituind în (159), se obține:

$$\Delta V = V_0 \left( 1 - 2\sigma \right) \frac{f}{\mathcal{E} a_0} z \quad (160)$$

care pusă sub formă

$$\frac{\Delta V}{V_0} = (1 - 2\sigma) \frac{f}{\mathcal{E} a_0} z$$

indica variația relativă a volumului probei alungite [51].

Cînd forța  $f$  duce la o comprimare a probei date, deformarea respectivă este descinsă de relația (158) unde semnul minus indică descreșterea dimensiunii  $z$ , ca și o eventuală micșorare a volumului la comprimare puternică.

Experiența demonstrează că la alungirea simplă a unei probe capabile de elasticitate hookeeană,  $\Delta V \geq 0$ , adică  $(1 - 2\sigma) \geq 0$  și astfel:

$$0 \leq \sigma < \frac{1}{2}. \quad (161)$$

Totuși, cea mai simplă deformare este *forfecarea*, reprezentată schematic în figura 15 c și concretizată de o alunecare a straturilor în direcția forței tangențiale  $f_{\tau}$ , aplicată probei paralelipipedice, de exemplu, fixată pe un suport. Fețele laterale ajung astfel să facă un unghi  $\varphi$  cu planul perpendicular

#### 4.1.1. Originea elasticității înalte

Conceptul de *inamă clasică* își are originea în constatarea făcută la începutul acestui secol, în confruntarea particulatitelor clasice cu cele mai multe materiale solide deformabile, pe de o parte, și a cauzelor a material vulcanizat, de altă parte.

S-a constatat, prin comparație experimentală directă, că materialele solide, confrunțate cu elastomerii naturali vulcanizați au același modul de elasticitate de ordinul  $10^{12}$  dyn/cm<sup>2</sup> pe când opuși au același modul de ordinul  $10^7$  dyn/cm<sup>2</sup>. În timp ce metalele, de exemplu, prezintă, la încercări adecvate, alungiri relative de circa 1%, cauciucul natural este capabil să se manifeste, în aceeași privință, prin valori ce depășesc 600%.

Alungirea și compresibilitatea elastomerilor au la origine particularitățile structural-morfologice ale lanțurilor macromoleculare. După ce O. F. Olafson și J. E. Mark [48] au demonstrat că elasticitatea cauciucului provine dintr-o rețea de globule nucleare încorporate în izopren, peste căreia au fost făcute unele studii [49], Mark [48] se apropie mai mult de adevăr propriu, întrucât se ia în considerare masa moleculară ridicată a materiilor de cauciuc. În interpretarea lor, lanțurile macromoleculare având în stare de echilibru o formă spiralată, care le permitea să se întindă ca niște resorturi sub acțiunea unor forțe externe, revenind la starea inițială după încetarea acțiunii deformante datorită forțelor reziduale de atracție dintre molecule spirale molecularare. În anul 1934, J. E. Mark [49] atribuia moleculelor de polizopren în stare normală o configurație repăstată menținută de forțe macromoleculare și capabilă de o extensibilitate ce putea atinge circa 300%, prin efecte de orientare, macrolanțurile puteau să mai adauge încă pe atîta la extensibilitatea proprie. Modelul acesta face loc și ideii de dezordine, odată cu admiterea replierii neregulate a macrolanțurilor.

Dezvoltarea studiilor referitoare la fibrele musculare, la firele de mătase, la produsele de sinteză ca polichloroprenul, polizobutilena, polimetilsiloxanul sau copolimerii butadien-stirenici au dus la concluzia că elasticitatea înaltă nu este o stare proprie numai polizoprenului. Deformabilitatea carbocatenelor principale, repulsia macrolanțurilor învecinate, contorsionarea conformațională și mișcarea microbrowniană constituie resursele principale ale extensibilității sau compresibilității macroscopice. Rotamerizarea și tendința spre forma de ghem statistic a macrolanțului apar și ele ca surse potențiale de înaltă elasticitate. E. Karrer [50] considera că elasticitatea mușchilor poate fi explicată prin contorsionarea conformației biomacromoleculare, ca urmare a rotațiilor libere în jurul legăturilor dintre atomii de carbon.

Asadar, la originea stării înalt elastice se află indispensabil condițiile care impun conformația de lanț, rotamerizarea, reticularea slabă, dezordinea relativă a entităților structurale fundamentale sau caracterul cinetic al entropiei sistemului elastomer.

### 4.1.2. Elasticitatea înaltă

Se ştie că *elasticitatea* este însuşirea unui corp solid de a-şi relua forma anterioară deformării sale, odată cu încetarea acţiunii deformante. O asemenea comportare se atribuie solidului elastic ideal şi se subordonează binecunoscutei legi a lui Hooke, exprimată simplu sub forma

7-26-94

(156)

suport fizico-matematic deosebit de stimulatîv pentru elucidarea interdependențelor cinetico-structurale proprii sistemelor macromoleculare reale.

Modelele și metodele utilizate se dovedesc, în confruntarea și complementaritatea lor, revelatorii și sub raportul evidențierii proprietăților fizice remarcabile la nivelul uneia sau alteia dintre stări de care sînt capabile sistemele polimerice

Statistica conformațională, elaborată și diversificată în termenii relațiilor cantitative jalonate mai înainte, asigură premisele unei prodigioase teorizării fenomenologice a stării înalt elastice.

Energia totală se exprimă, de regulă, ca suma termenilor caracterizați fiecare din ei de dependența de o pereche de unghiuri de rotație internă consecutive.

Potențialul  $E_{\text{leg}}$  se identifică, în principal, cu un potențial de frinare, propriu legăturii  $i$  și dependent numai de  $\varphi_i$ , așa cum se vede în relația (137), în el sînt incluse și interacțiunile n-covalente dependente numai de  $\varphi_i$ , după cum pot fi și cele care depind în același timp de  $\varphi_{i-1}$  și  $\varphi_i$ . Extinderea dependenței la trei unghiuri consecutive și deci considerarea unor interdependențe cu implicarea și a altor legături mai îndepărtate presupune ideea de conformație stărilor binare.

Ponderea statistică  $z_{\text{leg},i}$  corelată cu  $E_{\text{leg},i}$  poate fi exprimată analog relațiilor de genul

$$z_{\text{leg},i} = \exp \left( -\frac{E_{\text{leg},i}}{RT} \right). \quad (149)$$

Acste relații pot fi ușor puse sub forma așa numitului *matricei de ponderilor statistice*

$$U_{ij} = \exp \left( -\frac{E_{\text{leg},i}}{RT} \right) \delta_{ij} \quad (150)$$

în care stările ( $i$ ) ale legăturii  $i-1$  învecinabile, iar stările ( $j$ ) ale legăturii  $i$  corespund coloanelor. Dacă legăturile lanțului sînt identice se poate renunța la indicii  $i$ .

Din relațiile (148) și (149) rezultă nemijlocit *ponderea statistică a conformației lanțului* dat:

$$\Omega_{(e)} = \prod_{i=2}^{n+1} z_{\text{leg},i} \quad (151)$$

care poate înlocui ca mărime fundamentală energia  $E_{\text{leg}}$ .

Afît cazurile particulare, cît și generalizarea transcrierii matriceale a ponderilor statistice presupun folosirea unor parametri statistici complementari, meniți să illustreze concordanța, sau discordanța, stărilor legăturilor  $i$  și  $i-1$ .

Matricea ponderilor statistice, generalizată prin considerarea unor combinațiuni posibile ale stărilor, are forma:

$$U = \begin{bmatrix} 1 & g & g' \\ 1 & g' & g'' \\ 1 & g'' & g' \end{bmatrix} \quad (152)$$

unde  $g'$  redă ponderea statistică defunctorie pentru legătura  $i$  în una din stările  $G'$  sau  $G''$ , cînd legătura  $i-1$  se află în stare  $G$  de același semn,  $g''$  indică ponderea statistică proprie cazului în care legătura  $i-1$  se găsește în stare  $G$  de semn contrar stării legăturii  $i$ . Din motive de simetrie, rezultă că  $z_{12} = z_{13} = z_{21} = z_{31}$ ,  $z_{22} = z_{33}$ ,  $z_{23} = z_{32}$ . Știind că ponderile statistice și energiile corespunzătoare lor se determină în fiecare etapă cu condiția ca legăturile următoare să se afle în poziție *trans*, rezultă că

$$z_{11} = z_{21} = z_{31} \quad (153)$$

Matricea (152) conține trei parametri independenți, strict necesari pentru descrierea generală a legăturilor considerate aflîndu-se în concordanță cu (153)

raportează la aceasta, atunci se poate deduce că

$$z_n = \exp\left(-\frac{E_n - E_1}{RT}\right), \quad (141)$$

considerînd că la temperatura  $T$ , starea  $q$  este caracterizată de o energie (liberă)  $E_n$ .

Pentru lanțurile care prezintă simetrie, izomerii de rotație se consideră obligatoriu simetrici față de  $\varphi = 0$ .

Dacă ponderile statistice ale izomerilor de rotație sînt egale, atunci  $z_n = 1$ , pentru toți  $n$  de la 1 la  $v$ .

Se mai poate constata, de asemenea, că dacă stările rotamerilor discreți sînt caracterizate de  $\varphi = 0$  sau  $\pm 120^\circ$ , cînd  $\langle \cos \varphi \rangle = 0$ , atunci parametrul  $\gamma$  nu diferă de cel corespunzător lanțului cu rotație internă liberă.

În general, pentru un lanț presupus din legături cu potențiale de rotație internă independente, aproximația de care este apt procesul rotamenzării permite exprimarea sumei statistice propriu conformației globale a lanțului sub forma:

$$Z = \sum_{\{n_n\}} \frac{(n-2)!}{n_1! \dots n_v!} z_1^{n_1} \dots z_v^{n_v} \quad (142)$$

în care  $n_n$  este numărul de izomeri de rotație în starea  $n$ ; se observă că sumarea privește setul  $\{n_n\} = n_1, n_2, \dots, n_n$  și că nu se iau în considerare legăturile extreme ale lanțului principal, prin precizarea că  $\sum n_n = n - 2$ .

Conform unei teoreme polinomiale, implicată simplu în estimarea sumei  $Z$  în termenii relației (142), se scrie:

$$Z = z^{n-2}. \quad (143)$$

Se demonstrează concordant cu o relație anterioară (125) că f. acția legăturilor interne din lanț, care se află în starea  $n$ , este:

$$W(\varphi_n) = W_n \cdot \frac{n_n}{n-2} = \frac{z_n}{z}. \quad (144)$$

Orice funcție de unghiul  $\varphi$  are, în aceste condiții, o valoare medie care poate fi exprimată, de exemplu, prin relația [17]:

$$\langle f \rangle = \frac{1}{z} \sum_n z_n f(\varphi_n). \quad (145)$$

Legăturile interne ale unui lanț de polietilenă pot fi considerate, în aproximația făcută, echivalente prin potențialul rotațional cu legătura centrală din molecula de  $n$ -butan. Dacă se admite, pentru simplificare, că izomerii de rotație în acest caz sînt caracterizați de  $\varphi = 0, 120$  și  $-120^\circ$ , ținîndu-se seama de relațiile (138), (139), (141) și (145), atunci parametrul  $\gamma$  poate fi exprimat prin relația:

$$\langle \cos \varphi \rangle = \frac{1}{z} \sum_n z_n \cos \varphi_n = \frac{1 - 2(1/2)g}{1 + 2g} = \frac{1 - g}{1 + 2g}. \quad (146)$$

Rezultatele obținute, incluzînd valori teoretice în calculele bazate pe formulele precedente, nu sînt deplin concordante cu datele experimentale, din cauza ignorării altor interdependențe, esențiale în rigidizarea unui lanț de

În tabelul 4 sînt date cîteva din mărimile care influențează mecanismele de constituție și rotamerizare ale unor molecule repetabile în diferite macrolanțuri.

Tabelul 4

Molecula	Distanța $d_{X-Y}$ , Å	Suma razelor Van der Waals, Å	Înlăt. med. $d_{X-Y}$ , Å
$\text{CH}_3-\text{CH}_3$	H 2,26 H	2,40	2,9
$\text{CH}_3-\text{SiH}_3$	H 2,75 H	2,40	00
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{F}$	H 2,37 F	2,53	
$\text{CH}_3-\text{CHF}_2$	H 2,37 F	2,53	,18
$\text{CH}_3\text{F}-\text{CH}_3$	F 2,35 F	2,0	4,2
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	H 2,57 Cl	00	2,6

Suma razelor Van der Waals pentru atomii X și Y din moleculele arătate în tabelul 4 este redată prin valori indicate de la reatol. prima din Nobel, chimistul L. Pauling [42], celelalte valori distanțelor au făcut obiectul unor comunicări la un simpozion internațional [43].

Diferența dintre valorile corespunzătoare sumei razelor și distanței atomilor cei mai apropiați (acoperiți în forma cis) poate constitui o măsură a acoperirii lor la potențial maxim. Această diferență, de obicei pozitivă, este  $-0,35$  în cazul moleculei  $\text{CH}_3-\text{SiH}_3$  și astfel, explicarea potențialului de rotație internă pornind de la repulsivitatea atomilor și rolul razelor Van der Waals devine incertă. Substituirea unui atom H cu un atom de halogen ridică înălțimea barierei de potențial, dar nu în măsura atribuită diferențelor menționate.

Modelele, teoriile și algoritmele concepute pentru a elucidă mecanismul potențialului de frînare în procesul rotamerizării au abundat de-a lungul anilor, fără a duce la abordări unitare sau la soluții de satisfacătoare generalitate. Se remarcă, prin simplitatea sa, modelul electrostatic imaginat de Karplus și Parr [44], care demonstrează că forma intercalată este cea mai stabilă și duce la valori autentice atașate, de regulă, barierei de potențial, cel puțin pentru moleculele  $\text{CH}_3-\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3-\text{SH}_3$ ,  $\text{CH}_3-\text{NH}_2$  și altele, comparabile lor prin substituenți. Teoria modelului electrostatic admite că potențialul este prioritar condiționat de repulsile electrostatice dintre nucleele atomilor laterali, în timp ce atracția dintre un nucleu și electronii atomilor din grupele contrapuse contribuie puțin la creșterea stabilității în forma *trans*. Pitzer [45] și alții arată pe baza unor considerente de mecanică cuantică și a unor calcule minuțioase că teoria modelului electrostatic este extrem de simplificată, dacă se ține seama că repulsia reciprocă a electronilor, ca și efectele de polarizare observabile nu pot fi ignorate, în estimarea riguroasă a valorii atașate barierei de potențial.

Pedersen și Morokuma [46] consideră că nu poate fi vorba doar de un singur factor influent în evaluarea barierei.

Problema evaluării ponderilor statistice de influență a diferiților factori concurenți la frînarea rotațiilor interne devine, în această conjunctură, deosebit de complicată. Abordarea mecano-cuantică a problemei potențialelor de frînare doar la nivelul unor atomi cu substituenți H se dovedește inoperantă și necompletă în estarea barierei din moleculele complexe. Considerarea interacțiunilor orbitalelor și substituenților care condiționează în diverse



Dacă una din cele două extremități ale lanțului se află sub acțiunea unei forțe constante  $\vec{f}$  și dacă astfel are loc o deplasare  $\vec{h}$  a extremității acționate, energia conformațională a lanțului devine fluctuantă cu o cantitate  $\pm \vec{f} \cdot \vec{h}/kT$ , ca urmare a reacțiunii din lanț, responsabilă de fluctuația menționată.

Reacția fluctuantă eviscelastică a lanțului perturbat se înscrie specific într-o funcție de partiție la forță constantă:

$$Z_f = \frac{1}{8\pi^2} \int \dots \int \exp \left[ -\frac{E(\vec{l})}{kT} + \vec{f} \cdot \vec{h}/kT \right] d\vec{l}, \quad (132)$$

exprimabilă și cu ajutorul mărimilor  $Z$ ,  $Z_r$  și  $W_0$ :

$$Z_f = \int \exp(\vec{f} \cdot \vec{h}/kT) Z_r d\vec{r} = Z \int \exp(\vec{f} \cdot \vec{h}/kT) W_0(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (133)$$

Dezvoltarea calculelor, revelatoriu prin semnificațiile momentelor de ordin superior ale parametrilor  $r$  și  $s$  implicați direct sau indirect în integralele conformaționale, ca și în teoriile particulare privind distribuția și corelarea legăturilor în lanț, evidențiază totodată eficacitatea și operativitatea investigațiilor bazate pe matrice și proprietățile acestora în abordarea celor mai complexe probleme ale fizicii elastomerilor. Rezultatele obținute de Nagai, Wang, Guth, Kubo, Miyake, Sakakibara, Flory, Jernigan și alții, care și-au legat numele de una sau alta din numeroasele soluții găsite prin muncă și competență științifică, stau mărturie a progresului imens realizat în ultimele decenii de fizica polimerilor.

### 3.4.3. Potențiale de rotație simetrice și independente

Un caz particular de lanț cu  $\theta = \text{const.}$  și  $E_i = E_i(\varphi_i)$  simetric, adică  $E_i(\varphi_i) = E_i(-\varphi_i)$ , sau  $\epsilon = \langle \sin \varphi_i \rangle = 0$ , prezintă interes prin transcrierea matriceală adecvată

$$\langle T_i \rangle = \begin{bmatrix} \cos \theta_i & \sin \theta_i & 0 \\ \sin \theta_i \langle \cos \varphi_i \rangle & -\cos \theta_i \langle \cos \varphi_i \rangle & 0 \\ 0 & 0 & -\langle \cos \varphi_i \rangle \end{bmatrix}, \quad (134)$$

care conduce la concluzia că raportul caracteristic  $\mathcal{C}_\infty$  poate fi exprimat sub forma [33]:

$$\mathcal{C}_\infty = \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \frac{1 + \gamma}{1 - \gamma}. \quad (135)$$

Dacă se consideră că rotația internă a entităților lanțului are loc fără restricții, așadar dacă  $E_i(\varphi_i) = \text{const.}$ , sau  $\gamma = 0$ , relația (134) devine:

$$\langle T_i \rangle_0 = \begin{bmatrix} \cos \theta_i & \sin \theta_i & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (136)$$

axa  $z'$ , o a doua rotire a aceluiași sistem, dar în jurul axei  $x$ , cu un unghi  $u''$  este suficientă, devenind inoperantă sau inutilă practica cea de a treia rotație presupusă în jurul axei  $z$  de o transformare Euler. Unghiurile  $u'$  și  $u''$  se consideră în sisteme directe și astfel, matricea  $T_{u', u''}$  care concretizează trecerea vectorului  $\vec{V}$  în  $\vec{V}'$ , în termenii cunoscuți, se deduce scriind:

$$T_{u', u''} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos u'' & \sin u'' \\ 0 & -\sin u'' & \cos u'' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos u' & \sin u' & 0 \\ -\sin u' & \cos u' & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} \cos u' & \sin u' & 0 \\ \sin u' \cos u'' & \cos u' \cos u'' & \sin u'' \\ \sin u' \sin u'' & -\cos u' \sin u'' & \cos u'' \end{bmatrix} \quad (120)$$

respectind ordinea rotațiilor 1. a 1. în jurul axei  $z$  și apoi, axei  $x$  pentru a avea

$$\vec{V}' = T_{u', u''} \vec{V}. \quad (121)$$

Atașind sistemele de coordonate carteziene menționate celor două legături succesive  $i$  și  $i+1$  din lanțul macromolecular și avind în vedere regulile de rotație și de transformare rezultate și din schema de corelare, redată în figura 33, se poate observa că  $u' = \theta_i$  și  $u'' = \pi - \varphi_i$ . Într-unul din cazurile singulare remarcabile și anume, când  $\varphi_i$  coincide cu  $\pi - u''$  [17], se constată egalitatea celor două matrice

$$T_i = T_{u', u''}(\theta_i, \pi - \varphi_i). \quad (122)$$

Macrolanțurile din entități eterogene fiind constituite din două sau mai multe tipuri de legături, sînt mai puțin accesibile metodelor matriceale de calcul aplicate în cazurile anterioare, relativ simple.

### 3.4.2. Aditivitatea energiilor de conformație a legăturilor

Într-un lanț cu  $n$  legături, de lungime  $l$  fiecare, contribuțiile energetice ale entităților structurale constitutive pot fi însumate, în general, admițîndu-se, într-o primă aproximație, bilanțul de forma:

$$E\{\vec{L}\} = \sum_{i=2}^{n-1} E_i(\theta_i, \varphi_i). \quad (123)$$

Se estimează astfel că  $n-2$  molecule de bază, exceptate fiind dec. cele terminale, intervin în bilanțul energetic al lanțului cu o energie de interacție proprie fiecăreia  $E_i(\theta_i, \varphi_i)$ ; așadar, dată fiind independența relativă a primei legături, se consideră  $E_1 = E_1(\theta_1)$ .

Energia conformațională a lanțului cu unghiuri de valență identice între legături devine:

$$E\{\vec{L}\} = \sum_{i=2}^{n-1} E_i(\varphi_i), \quad (124)$$

știind că  $E_i(\varphi_i)$  reprezintă potențialul rotației interne propriu legăturii  $i$ .

În general, se știe că un vector  $\vec{V}$ , de componente  $V_x, V_y, V_z$  în sistemul  $i+1$ , are în sistemul  $i$  de coordonate componentele:

$$\begin{cases} V'_x = V_x \cos \theta_i + V_y \sin \theta_i, \\ V'_y = V_x \sin \theta_i \cos \varphi_i - V_y \cos \theta_i \cos \varphi_i + V_z \sin \varphi_i, \\ V'_z = V_x \sin \theta_i \sin \varphi_i - V_y \cos \theta_i \sin \varphi_i - V_z \cos \varphi_i \end{cases} \quad (110)$$

Transformarea efectuată poate fi relatată succint sub forma

$$\vec{V}' = T_i \vec{V}, \quad (111)$$

apelînd la matricea ortogonală

$$T_i = \begin{bmatrix} \cos \theta_i & \sin \theta_i & 0 \\ \sin \theta_i \cos \varphi_i & -\cos \theta_i \cos \varphi_i & \sin \varphi_i \\ \sin \theta_i \sin \varphi_i & -\cos \theta_i \sin \varphi_i & \cos \varphi_i \end{bmatrix} \quad (112)$$

și la matricele cu o singură coloană  $\vec{V}$ :

$$\vec{V} = \begin{bmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{bmatrix}. \quad (113)$$

Matricea  $T_i$  ilustrează transformarea realizată prin trecerea de la componentele vectorului exprimate în sistemul  $i+1$  de coordonate carteziene la componentele aceluiasi vector în sistemul  $i$ .

Forma matricei transformării este determinată de alegerea sistemului de coordonate pentru corelarea nemijlocită a legăturilor  $i$  și  $i+1$ .

#### 3.4.1. Generalizarea corelării matriceale

În cazul  $j = i+1$ , produsul scalar  $\langle \vec{l}_i, \vec{l}_j \rangle$  se efectuează în baza unor transformări care se exprimă prin

$$T_i \cdots T_{j-2} T_{j-1} T_j,$$

ca urmare a trecerii vectorului  $\vec{l}_j$  de la sistemul de calcul al uneia din legăturile intermediare la sistemul de calcul al legăturii precedente ș.a.m.d. pînă la  $i$ .

Vectorul  $\vec{l}_j$  are în sistemul de coordonate propriu forma vectorului-coloană

$$\vec{l}_j = \begin{bmatrix} l_j \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = l_j \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (114)$$

unde  $l_j$  este valoarea absolută a vectorului considerat, adică lungimea legăturii cărora i-a fost atașat.

Dacă  $\vec{l}_i$  se exprimă în sistemul său de coordonate în mod analog, iar  $\vec{l}_i^T$  reprezintă transpusa vectorului  $\vec{l}_i$ , adică vectorul-linie  $\vec{l}_i^T$ , atunci produsul scalar  $\vec{l}_i^T \cdot \vec{l}_j$  poate fi și el transpus în forma  $\vec{l}_i^T \cdot \vec{l}_j$ , în care  $\vec{l}_j$  este exprimat în acelaș

poate fi ilustrat de două linii sau benzi de rezonanță, în concordanță cu energia de activare absorbită

Sondajul cu unde de radiofrecvență poate da mai mult referitor la stabilitatea cristalină, mezomorfă sau amorfa a unei grupe mici de atomi de hidrogen, de electroni etc.

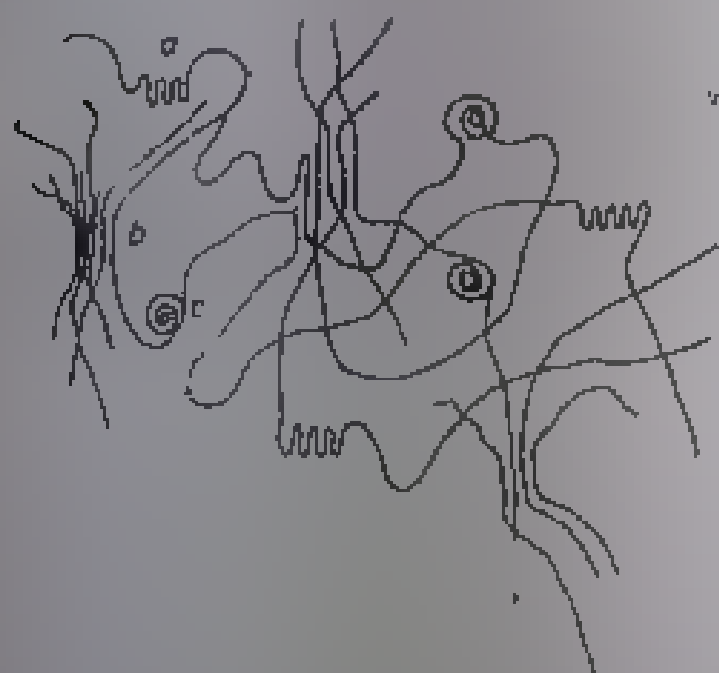


Fig. 32. Microblocuri de tip plat (a), micelar (b) și globular (c) într-o rețea elastomerică.

Introducerea în polimeri a unor atomi electronici magnetici sau a unor pozitroni de sondaj se soldează adesea cu informații privind densitatea locală și gradul de cristalizare.

Caracteristicile cinetice moleculare ale organizării entităților structurale prin prisma mecanismelor de relaxare sînt deosebit de semnificative pentru structurile polimerilor lineari de tipul elastomerilor prezentînd o rețea de microblocuri diferențiate ca ordine interioară (fig. 32). Se disting în modurile unei asemenea rețele trei tipuri de microblocuri cu un timp de viață relativ mare, porțiunile de lanț din interiorul acestor microagregate, observabile rontgenografic sau electronografic, prezintă ordonări de tip plat, micelar și globular, în timp ce segmentele de lanț din afara microblocurilor au o independență perturbată doar de mișcarea termică.

Se poate trage concluzia că entitățile structurale din microblocuri sau din afara acestora intervin diferențiat, ca rotameri frînați sau ca relaxomeri, în determinarea conformației lanțului.

### 3.4 Matricea corelării legăturilor reale

Corelarea legăturilor lanțului real, extinsă la interacțiuni exprimabile prin produse scalare de tip  $\langle \vec{I}_i \cdot \vec{I}_j \rangle$ , cu  $j = i$  corespunzător rotamerizării și relaxării caracteristice unor secvențe care pot melde prin întinderea lor la tot atît efectele ordinii în apropiere cît și pe cele decurgînd din învecinarea unor microagregate cu ordine internă proprie, cere o abordare geometrică selectiv diversificată la nivelul fiecărei legături cu rol specific în determinarea mecanismului conformațional.

Extensia adecvată aprofundării mecanismului de corelare a legăturilor reale, condiționat de unghiurile de vibrație și de rotație internă frînată la și de acțiunile deformante exterioare secvenței sau lanțului considerat, devine posibilă și concludentă prin raportarea evoluției legăturilor la sisteme de coordonate corespunzător alese.

are numai legături de lungime identică, unghiurile  $\angle$  OCO și  $\angle$  COC fiind neegale. În macrolanțul de poliglucină se disting trei tipuri de legături diferite ca lungime, cu unghiuri de valență de asemenea diferite.



Medierea acestor parametri și descrierea configurației de lanț, ținând seama de asimetria atomului de carbon în grupa  $\text{CH(R)}$ , unde substituentul R poate fi Cl,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{COOCH}_3$  sau  $\text{C}_6\text{H}_5$  pentru polimerii vinilici, de exemplu, comportă aproape un adekvat număr de parametri  $\{\bar{r}^2\}$  sau  $\{s^2\}$ . Procesul rotamerizării și consecințele sale la nivelul conformațiilor de lanț fac descrierea acestora mai complexă, prin prisma unei aproximații de apropiere a valorilor unghiurilor  $\phi$  la valorile rezultată prin considerarea parametrilor  $\tau$  și  $\sigma$ .

Parametri  $\langle r^2 \rangle$  și  $\langle s^2 \rangle$  sînt, de fapt, sub influența efectelor distincte ale interacțiunilor de ordine apropiată ale entităților separate în lanț doar de câteva legături, precum și a interacțiunilor de ordine îndepărtată ale entităților despărțite în lanț de un număr relativ mare de legături intermediare. Consecințele interacțiunilor la distanța mare sînt așa-numitele *efecte de volum exclus*.

Caracterele concrete ale structurii unui lanț lung de molecule, asociate interacțiunilor determinante pentru configurația cea mai probabilă, converg prin mecanisme de izomerie de rotație spre o anumită spiralizare a lanțului. Așa, de exemplu, macrolanțul izotactic cu configurație *trans* în zigzag de polipropilenă tinde în condiții favorabile de izomerie rotațională, spre o configurație eucordală mai avantajoasă din punct de vedere energetic. Evoluțiile conformaționale condiționate de procesele elementare de rotație internă a moleculelor de bază dintr-un lanț pot fi întinse și urmăriți indirect prin implicarea unor criterii auxiliare favorabile estimării probabilității de microstare a acestor molecule. Dacă se ține seama că actul elementar al rotației interne, sau saltul efectuat de un rotamer în procesul rotamerizării unui lanț flexibil, la temperatura de  $20^\circ\text{C}$  este afectat de o durată de ordinul  $10^{-10}$  s, atunci se deduce cu ce „timp de expunere” se poate fotografia o configurație pseudostabilă în termenii unor asemenea frecvențe ale salturilor rotamerilor lanțului examinat.

Determinarea configurației macromoleculei la un moment dat cere cunoașterea prealabilă a modului specific de a interacționa sau de a reacționa față de diferitele acțiuni externe ale substituenților, ale unităților repetabile, segmentelor de lanț, sau altor formațiuni structurale remarcabile. Modificarea temperaturii sistemului macromolecular, sau influența unui câmp electric resunantă de eventuali dipoli ai entităților structurale comportă corelarea proceselor de izomerie rotațională cu procesele elementare de răspuns și de relaxare, inerente cineticii entităților cu particularități de inerție și stereochimie proprii. Rotația unei grupe atomice în jurul unei legături presupune, de regulă, un timp mai mic decât timpul necesar efectuării unei asemenea rotații de o legătură în jurul alteia.

Răspunsul, adică reacția specifică a unei entități structurale în raport cu efectul local al unei acțiuni externe exercitate asupra sistemului macromolecular, se caracterizează printr-o durată care depinde de natura și de

distanța pătratică medie a lanțurilor de tip  $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)$ :

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \cdot \frac{1 - (\gamma - \gamma^2 - \epsilon^2)^2}{(1 - \gamma)^2 + (\gamma - \gamma^2 - \epsilon^2)^2} \quad (98)$$

În exprimarea mărimii  $\langle r^2 \rangle$ , în aceleași circumstanțe, pentru macro-lanțul atactic, succesiunea aleatorie a motivelor cere includerea probabilității  $w$  pentru ca distribuția sterică a lor radicali vecini  $R$  să nu fie identică, având în vedere că  $w = 0$  în succesiunea izotactică și  $w = 1$  în distribuția sindiotactică a motivelor de lanț, se exprimă, în general prin relația

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \cdot \frac{(1 - \gamma^2 - \epsilon^2) [1 - (1 - 2w)(\gamma^2 + \epsilon^2)]}{(1 - \gamma)^2 + (1 - 2w)(\gamma - \gamma^2 - \epsilon^2)^2} \quad (99)$$

Distribuția întâmplătoare a radicalilor din motivele lanțului se traduce prin  $w = 1/2$  și astfel, relația (99) se restrânge la forma:

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \cdot \frac{1 - \gamma^2 - \epsilon^2}{(1 - \gamma)^2} \quad (100)$$

Este interesant de menționat, în cadrul acestei abordări statistice a diferitelor cazuri și moduri de exprimare a mărimii  $\langle r^2 \rangle$ , că pentru toate macromoleculele caracterizate de aceleași valori de parametrii esențiali  $n$ ,  $l$  și  $\theta$ , expresia comună

$$nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} = \text{const.} \quad (101)$$

În consecință, sistemele macromoleculare care pot fi caracterizate de o asemenea constantă în funcție de clasa polimerilor cărora le aparțin, dar care diferă prin modul rotamerizării, adică prin diferitele valori ale parametrilor  $\gamma$  și  $\epsilon$ , se subordonează, de exemplu, unei relații de forma:

$$\langle r^2 \rangle = \langle r^2 \rangle_{n,l,\theta} \frac{1 - \gamma^2 - \epsilon^2}{(1 - \gamma)^2}, \quad (102)$$

valabilă când constanta semnalată se notează semnificativ cu  $\langle r^2 \rangle_{n,l,\theta}$  iar substituenții  $R$  din unitățile repetabile au o distribuție spațială cu total întâmplătoare

Se poate conchide așadar că mărimea

$$\langle r^2 \rangle / \langle r^2 \rangle_{n,l,\theta} = f(\gamma, \epsilon) \quad (103)$$

constituie o măsură a efectelor rotamerizării asupra distanței dintre capetele lanțurilor atactice de valori  $n$ ,  $l$  și  $\theta$  date.

Formulele (97), (98), și (99) conțin implicit și adecvat factorul rotamerizării  $f(\gamma, \epsilon)$

Dacă se separă, pe de altă parte, influența factorilor unghiulari  $\theta$ ,  $\gamma$  și  $\epsilon$ , se poate exprima această influență asupra distanței pătratice medii

Formula lui Taylor comportă unele corecții în cazul macromoleculei cvasi-izolate dintr-o soluție polimeră extrem de diluată, în care se manifestă influența interacțiunilor cu micromoleculele solventului. Astfel, dacă în absența acestei influențe, macromolecula neperturbată are

caracteristic parametrul  $\langle r^2 \rangle_0^{1/2}$ , în solvent ea poate fi considerată un ghem îmbibat de micromoleculele acestuia, înfățișat în stare gonflată să aibă un volum de ordinul  $\alpha^3$ , dacă  $\alpha$  reprezintă parametrul gonflării. Știind că  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  reprezintă macrolanțul semirigid, descris în perimetrul statisticii conformaționale ilustrate concludent de formulele adecvate modelelor Bresler—Frenkel, se definește parametrul gonflării

$$\alpha = \frac{r}{r_0} \quad (94)$$

indicându-se prin  $\Theta$  starea neperturbată a lanțului; indicele  $\Theta$  este atașat așa-numitei *dimensiuni tela* a lanțului neperturbat, care deține această stare într-o soluție diluată la *temperatura  $\Theta$* , când interacțiunile polimer-polimer și polimer-solvent se compensează reciproc.

Soluția cvasiideală, caracterizată de o asemenea particularitate, este prin urmare, condiționată de *temperatura lui Flory* și de parametrul  $\alpha = 1$ . Flory a notat cu  $\Theta$  această tem-

Fig. 51. Demonstrare de aproximabilitate a unei dependențe parametrice  $\alpha(\gamma)$ .

peratură remarcabilă în teoria soluțiilor de polimeri, preluând în semn de omagiu notația din teoria căldurilor specifice, a fostului său profesor P. Debye.

Dimensiunea  $\Theta$  a unui lanț real poate varia pentru unul și același polimer în funcție de natura solventului, după cum și temperatura  $\Theta$  este relativ ridicată pentru unele sisteme polimer-solvent a căror teorie statistică relevă și alte particularități de stare și de tranziție, odată cu modificarea dimensiunii, variază și volumul strict necesar evoluției ghemului statistic, conceput ca *sferă de coordonate* sau ca o microcelulă osmotică cu membrană semipermeabilă din legături de valență. O asemenea concepție permite ilustrarea izolării macromoleculei-ghem în soluția suficient de diluată și restrângerea ei la dimensiunile celulei, care facilitează imbibarea sau gonflarea și astfel tranziția ghem globulă.

Macromolecula izolată este descrisă, în aceste condiții de gonflare, printr-o *ecuație de stare*, consacrată sub forma [32]:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2 C_s \Psi_s \left( 1 - \frac{\Theta}{T} \right) M^{1/2} \quad (95)$$

unde  $\Psi_s$  este așa-numitul *parametru entropic*, care caracterizează tendința conglomerării preferențiale a verigilor de lanț, sau a amestecării lor cu micromoleculele solventului;  $C_s$  reprezintă un coeficient numeric, dimensional corelat cu masa moleculară  $M$  a polimerului considerat și cu natura solventului  $\Theta$  —  $T$  fiind temperatura.



Efectuarea sumei  $\langle r^2 \rangle = \sum_{i,j} \langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle$  duce la o relație de forma:

$$\langle r^2 \rangle = l^2 \left( \frac{\cos \theta - q_2}{q_1 - q_2} Q_1 - \frac{\cos \theta - q_1}{q_1 - q_2} Q_2 \right), \quad (83)$$

unde

$$Q_i = \frac{n(1 - q_i^2) - 2q_i + 2q_i^{n+1}}{(1 - q_i)^2} \quad (i = 1, 2), \quad (84)$$

Formula generală (83), transcrisă prin înlocuirea mărimii  $Q_i$  cu expresia sa din (84), este valabilă pentru orice număr de entități  $n$  și pentru orice valoare a parametrului restrictiv  $\gamma$ .

Iată câteva cazuri particulare pentru  $n$  și:

a)  $n > 50$ ,  $\gamma$  oarecare:

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \left( \frac{\cos \theta - q_2}{q_1 - q_2} \times \frac{1 + q_1}{1 - q_1} - \frac{\cos \theta - q_1}{q_1 - q_2} \times \frac{1 + q_2}{1 - q_2} \right); \quad (85)$$

b)  $n$  foarte mare,  $\gamma < 0,8$ :

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \cdot \frac{1 + \gamma}{1 - \gamma}; \quad (86)$$

c)  $n$  foarte mare,  $\gamma$  foarte aproape de 1:

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{2} \left[ 1 - \frac{n(1 - \gamma)(1 - \cos \theta)}{6} \right]; \quad (87)$$

d)  $n$  foarte mare,  $\gamma = 1$ :  $\langle r^2 \rangle = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{2}$ ,

$$n \text{ par: } \langle r^2 \rangle = nl^2 \cos^2 \frac{\theta}{2}; \quad (88)$$

$$n \text{ impar: } \langle r^2 \rangle = nl^2 \cos^2 \frac{\theta}{2} + l^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}. \quad (89)$$

Formula (86), cunoscută sub numele de *formula lui Taylor*, exprimă prin intermediul parametrului  $\gamma$  dependența de temperatură a distanței pătratice medii  $\langle r^2 \rangle$ , caracteristică lanțului cu rotameri frânați. Cum  $\gamma = \langle \cos \varphi \rangle$  depinde de temperatură, se deduce imediat că distanța dintre capetele lanțului cu rotameri frânați este afectată și ea de această dependență. La temperaturi destul de mari,  $\gamma \rightarrow 0$  și astfel, formula lui Taylor se restrânge la semnificațiile modelului și relației stabilite pentru acesta de Eyring. Probabilitatea  $W(\varphi)$  unde să își mențină ponderea când  $T \rightarrow \infty$ , deoarece pentru  $\gamma = 0$  toate pozițiile legăturii-rotamer pe conul de valență devin echiprobabile.

Probabilitatea  $W(\varphi) \rightarrow 0$ , cu excepția stării corespunzătoare poziției de minimă energie potențială (când  $W \rightarrow \infty$ ), dacă  $l \rightarrow 0$ . În aceste condiții rotamerul se află în cea mai convenabilă poziție, pe care o păstrează atît

larea matematică a problemei de rezolvat în estimarea probabilității relative a unghiului  $\varphi$  de rotație internă, corespunzător uneia sau alteia din pozițiile limită ale rotamerului restricționat, include caracteristic dependentă probabilă  $W(\varphi)$  de un factor boltzmannian sub forma

$$W(\varphi) d\varphi = \text{const.} \exp [-U(\varphi)/kT] \cdot d\varphi. \quad (54)$$

Se admite pentru simplificare că funcția  $U(\varphi)$  este simetrică în raport cu planul figurii 29, trecând printr-un maxim în  $B$  unde  $\varphi = 0$  și având o valoare maximă în punctul  $A$  — cialaltă extremitate a diametrului cercului (1) — al conului de valență.

Proiecția poziției atomului  $C_i$  pe diametrul  $AB$  fiind  $D$ , se observă că distanța  $OD$  poate constitui, în raport cu  $OB$ , o măsură parțială a deplasării față de centrul  $O$  al extremității legate  $C_{i-1}$ . Deoarece în noi să se urmărească mișcarea atomului  $C_i$  pe cerc în sensul mișcării se ia în considerare doar deplasarea proiecției acestuia pe diametrul  $AB$ , se reduce problema rotăției interne a legăturii  $C_{i-1}C_i$  la o problemă de oscilație a proiecției atomului  $C_i$  pe diametrul  $AB$ . În cazul rotației interne complete, oscilația proiecției  $D$  va fi de amplitudine  $OB = OB$ . Restricțiunile reduc mai mult sau mai puțin elongația oscilației punctului  $D$  pe diametrul  $AB$ .

La un moment dat, într-un caz particular arătat, se poate considera că mișcarea de rotație internă frînata se efectuează pe un arc de cerc ale cărui capete au ca proiecții pe diametrul  $AB$ , punctele  $D$  și  $E$ . Între aceste puncte se efectuează oscilația de o parte și alta a centrului  $O$ . Segmentele  $OD$  sau  $OE$  pot fi diferite ca lungime într-o oscilație care ilustrează o rotație internă împiedicată oarecare. Evident că mișcarea examinată astfel este afectată de mișcările similare ale rotamerilor din secvența dată, ca și a celorlalți din lanțul cu  $n$  rotameri. Așadar, mișcarea atomului  $C_i$  este extrem de complicată în conjunctura sistemului de  $n$  rotameri legați și frinați în condiții de interacțiuni specifice ordinii la mică distanță sau chiar influenței lor la distanțe relativ mari, când macroanțul este lung și foarte flexibil. Într-o asemenea conjunctură a rotamerizării, aproximația oscilației limitate a proiecției  $D$ , substituită rotației interne frinate a atomului  $C_i$ , nu falsifică realitatea și nu diminuează importanța modelului adoptat.

Este indicat să se accepte că oscilația între  $D$  și  $E$ , sau rotația frînata de unghi  $\varphi$  sînt condiționate la un moment dat de coexistența și de interacțiunile entităților întregului lanț, influențat la rîndul său de lanțurile imediat vecine în sistemul polimer dat.

Metodele fizicii statistice permit, în acest context, să se determine probabilitatea  $W(\varphi) d\varphi$  ca legătura  $C_{i-1}C_i$  să se găsească la un moment dat pe conul de valență, în intervalul de la  $\varphi$  la  $\varphi + d\varphi$ ; în accepțiunea modelului atomului oscilant se pune problema estimării probabilității  $W(x) dx$  ca la un moment dat, punctul  $D$  să se afle pe diametrul  $AB$  la o distanță de  $O$ , într-un interval  $x, x+dx$ .

În cazul rotației interne libere, poziția medie a proiecției  $D$  s-ar afla în centrul  $O$ , pe cînd în absența acestora, ar fi preferată o poziție medie apropiată de  $B$ , convenabilă chiar prin forma *trans* a secvenței. Se știe că atomul de carbon stă mai mult în această poziție decît în altele, deoarece prin ea se realizează conformația *trans* a secvenței considerate, careia îi corespunde o energie potențială de interacțiune minimă și de maximă stabilitate conformațională.

și că

$$\varepsilon = 0 \quad (71)$$

dacă unghiurile  $\varphi$  accesibile sînt simetrice față de  $\varphi = \pi$ , ca în cazul pozițiilor  $\varphi_1$  și  $\varphi_2$ . Se observă că acești doi parametri au valori diferite de zero pentru valori oarecare ale unghiului  $\varphi$ .

În asemenea circumstanțe analiza statistică conformațională a lanțurilor la rotamerizare restrictivă relevă două tipuri de probleme: a) pe cum împiedicarea sterică este sau nu simetrică în raport cu poziția  $\varphi = \pi$  (b) c) corespunzătoare formei *trans* a secvenței considerate.

În cazul lanțului polizoprenic caracterizat de împiedicarea sterică favorabilă uneia sau alteia din conformațiile *cis* sau *trans*, se pot face anumite concluzii care privesc particularitățile fizico-structurale ale cauciucului natural și respectiv, gutta-perchei.

Astfel, is polizoprenul sau cauciucul natural poate fi descris primordial de [28]:

$$\langle r^2 \rangle_{cis}^{1/2} = 2,01 n^{1/2} \text{ \AA}, \quad (72)$$

pe cînd gutta-percha, reprezentată de lanțuri ca același a unui polimerizare *trans* și cu unități repetabile identice ca lungime și orientare, se comportă cu alte conformații *cis*, are caracteristic

$$\langle r^2 \rangle_{trans}^{1/2} = 2,90 n^{1/2} \text{ \AA}. \quad (73)$$

Se impune ca atare constatarea că pentru o lungime dată a lanțului, cu  $n$  și  $\theta$  constante, distanța dintre extremități  $r$  este mai mare pentru forma *trans* decît pentru forma *cis*. Așa se explică, după Wall [28], marea extensibilitate a cauciucului față de aceea a gutta-perchei, admitînd că au același  $\langle n \rangle$ . Trebuie așadar considerată însă că diferența de extensibilitate potențială a acestor doi polimeri decurge din faptul că gutta-percha la temperatura camerei cristalizează mai repede decît cauciucul amorf.

Interacțiunile atractive sau repulsive ale atomilor sau grupelor atomice vecine fac ca anumite poziții sau/și rotații interne ale lor să fie mai mult sau mai puțin probabile, după cum barierele de potențial aferente sînt mai joase sau mai înalte. Barierele energetice de ordinul  $5 kT$ , care limitează rotația internă a grupelor metilice [29] într-o secvență  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3-\dots$ , duc totodată la anumite probabilități pentru unele poziții privilegiate în procesul rotamerizării, diferențînd probabilitățile și pozițiile corespunzătoare într-o manieră care face nesatisfăcătoare simpla tratare statistică a macrolanțului ca rotameri liberi. Prezența atomilor de hidrogen în asemenea secvențe și apariția în consecință a unor interacțiuni repulsive perturbatoare complică interpretarea mecanismului de rotamerizare frînată, în condițiile unor bariere de potențial de peste  $3 \text{ kcal/mol}$ . Atomii H ajung, în unele poziții ale substituenților, să se afle la distanțe mai mici decît distanța corespunzătoare razei Van der Waals de interacțiune normală. Eliminarea din lanț a unor atomi H, prin includerea anumitor substituenți care introduc legături duble sau triple, face ca rotația internă în jurul legăturilor simple să devină mai liberă. Așadar, prin substituția unor atomi H, descrește perturbarea repulsivă a acestor și scade, ca atare, înălțimea barierei energetice [30].

Prezența legăturilor duble în macrolanțul de cauciuc natural contribuie, în acest consens, la creșterea libertății de rotație internă în jurul legăturilor simple.

Lungimea statistică a lanțului depinde, prin urmare, de prezența legăturilor duble sau triple care afectează rotația legăturilor simple în sensul creșterii

După efectuarea sumelor corespunzătoare și efectuarea calculelor privind raza de girație, conform celor arătate anterior, se obține

$$\langle s^2 \rangle_0 = \frac{1}{6} \frac{n+2}{n+1} \quad (63)$$

Acest raport caracteristic depinde totuși de  $n$ , spre deosebire de  $R_g$ , el satisface relația lui Debye [20]:

$$\langle s^2 \rangle_0 = \frac{\langle r^2 \rangle_0}{6} \quad (64)$$

avînd forma (58), dar pentru  $n \rightarrow \infty$

Influența reciprocă a atomilor  $j$  și  $i$  din lanțul real se estimează în funcție de  $\bar{r}_{ij}$ , care la rîndul său, depinde de  $n = j - i$ . Pentru  $r$  de valori mari, sînt mari și distanțele interatomice iar acțiunea interatomică descrește. Mărimea  $r$  devine astfel, după Kuhn [21], segmentul statistic revelat, pentru rigiditatea mecanică a macrolanțului real caracterizat, de regulă prin  $R_g \neq 1$ .

În aceste condiții, se ajunge la substituarea lanțului real cu lanțul echivalent din  $n'$  legături, de lungime  $l' < l$  fiecare.

Condiția de substituție impune relațiile

$$n'l' = L \quad (65)$$

și

$$n'l'^2 = \langle r^2 \rangle_0. \quad (66)$$

În acești termeni lungimea de contur a lanțului polimetilenic este,

$$L = 0,83 \cdot n \cdot l, \quad (67)$$

iar

$$\langle r^2 \rangle_0 = 6,7 \cdot nl^2. \quad (68)$$

Se vede astfel ca  $n/n' \approx 10$ ; segmentul echivalent are circa 10 legături de lanț cu articulații libere.

În unele cazuri, modelul lanțului echivalent este caracterizat de un segment de lungime  $b = (\langle r^2 \rangle_0/n)^{1/2}$ . Modelul de lanț echivalent are și el caracteristică care îl face relativ perfectibil.

**3.3. Alte caracteristici și aproximări ale lanțului real** decurg din acceptarea istorică a unor simplificări sau ipoteze de lucru care s-au dovedit nefaste pentru o tratare corectă a relațiilor și aspectelor privind microfizica structurilor macromoleculare. Rafinarea modelului statistic, dublat de caracterele unui model matematic bazat pe date experimentale și rezultate teoretice certe, reunește eforturi și contribuții concrete în elucidarea numeroaselor mecanisme proprii macromoleculei reale. Dacă în modelul lui Eyring [22], datînd încă din 1932, rotația internă este considerată complet liberă, în modelele ulterioare acestea (perfecționate succesiv de Sadron [23], Benoit [24], Tobolsky [25], Volkenstein [26], Flory [27] și alții), restricțiile, conform realității, apropie sensibil cunoașterea fenomenului rotațiilor interne de comportarea autentică a macrolanțului.

**3.3.1. Modelul rotamerului frînat steric** este introdus pentru a elimina unele discordanțe dintre teorie și experiența concretă.

Dar, conform definiției centrului de masă, se poate scrie că

$$\sum_i m_i s_i = 0 \text{ sau } \bar{s}_i = -\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \bar{r}_i, \quad (50)$$

știind relația

$$\sum_{i=1}^n \bar{s}_i = 0 \quad (51)$$

se deduce astfel relația

$$s_i^2 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \bar{r}_i \cdot \bar{r}_j, \quad (52)$$

care, în precedențele prin calcule imediate, dau

$$\begin{aligned} s^2 &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \bar{s}_i \cdot \bar{s}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\bar{r}_i + \bar{s}_1) \cdot (\bar{r}_i + \bar{s}_1) \\ &= \frac{1}{n} \sum_i r_i^2 + s_1^2 + \frac{2}{n} s_1 \sum_i r_i = \frac{1}{n} \sum_i r_i^2 + s_1^2 \\ &= \frac{1}{n} \sum_i r_i^2 + \frac{1}{n^2} \sum_i \sum_j \bar{r}_i \cdot \bar{r}_j. \end{aligned} \quad (53)$$

Produsul scalar  $\bar{r}_i \cdot \bar{r}_j$  ia forma

$$\bar{r}_i \cdot \bar{r}_j = \frac{r_i^2 + r_j^2 - r_{ij}^2}{2} \quad (54)$$

închit.

$$s^2 = \frac{1}{2n^2} \sum_i \sum_j r_{ij}^2 = \frac{1}{n^2} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n r_{ij}^2 \quad (55)$$

Medierea statistică pe mulțimea conformațiilor duce la

$$\langle s^2 \rangle = \frac{1}{n^2} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \langle r_{ij}^2 \rangle. \quad (56)$$

Admițând exprimarea mărimii  $\langle r_{ij}^2 \rangle$  în termeni relației  $\langle r^2 \rangle = nl^2$  și scriind deci:

$$\langle s^2 \rangle = \frac{1}{n^2} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n (j-i) l^2 \quad (57)$$

se obține, după efectuarea sumelor:

$$\langle s^2 \rangle = \frac{nl^2}{6} = \frac{\langle r^2 \rangle}{6}. \quad (58)$$

**ဂ**  
**၆**

901

1  
 2  
 3  
 4

1  
 2  
 3  
 4

1  
 2  
 3  
 4

1  
 2  
 3  
 4

1  
 2  
 3  
 4

1  
 2  
 3  
 4

1  
 2  
 3  
 4

1  
 2  
 3  
 4

1  
 2  
 3  
 4

1  
 2  
 3  
 4

1  
 2  
 3  
 4

1  
 2  
 3  
 4

1  
 2  
 3  
 4

1  
 2  
 3  
 4

1  
 2  
 3  
 4

100

1  
 2  
 3  
 4

De reținut că funcția de distribuție a distanțelor  $r$  este analogă funcției de distribuție maxwelliană a vitezelor moleculelor unui gaz

$$W(r) = A r^2 \exp(-b^2 r^2) \quad (28)$$

unde  $r$  substituie viteza  $v$  a moleculelor,  $A$  normalizează probabilitatea, iar  $b^2 = 3/2 n l^2 = 1/r_{pr}^2$ .

Din analiza funcțiilor de distribuție rezultă și semnificația parametrului  $n/n^{0.5}$  ca măsură a extensibilității lanțului cu articulații libere. Un lanț cu  $n = 100$  unități egale ca lungime are extensibilitatea potențială  $L/r = 10$ , pentru  $n = 10^4$ ,  $L/r = 10^2$ . Extensibilitatea apare, așadar, ca o flexibilitate adecvată modelului de lanț segmental, capabil de numeroase forme sau microstări exprimabile prin  $\Omega$  în contextul postulatului lui Planck

$$S = k \ln \Omega, \quad (29)$$

valabil pentru a ilustra ponderea de ordine a altor microstări posibile prin intermediul entropiei  $S$  proporțională cu logaritmul natural al numărului de stări conformaționale sau de complexioni

### 3.2 Macrolanțul real. Modele, parametri caracteristici, aproximări

Spre deosebire de lanțul segmental ideal, macrolanțul real este constituit din subunități care au masă, volum, formă proprie și interacționează cu restricții în ansamblul macromoleculei capabile de treceri de la o conformație la alta.

Modelul lui Eyring (fig. 21) constituie o primă aproximație în realizarea apropierei lanțului segmental ideal de lanțul real. Acest model introduce o restricție la extensibilitatea potențială prin invarianta unghiului de valență  $\theta$ . Segmentul, sau unitatea structurală redată de el, execută mișcări dependente de mișcările segmentelor care îl cuprind. Considerând fixă una din extremitățile segmentului  $\bar{l}_i$ , se observă, pentru  $\theta = \text{const.}$ , că extremitatea  $C_{i+1}$  poate descrie cercul de rază  $OC_{i+1}$ . Mișcarea acestui segment pe conul rezultat

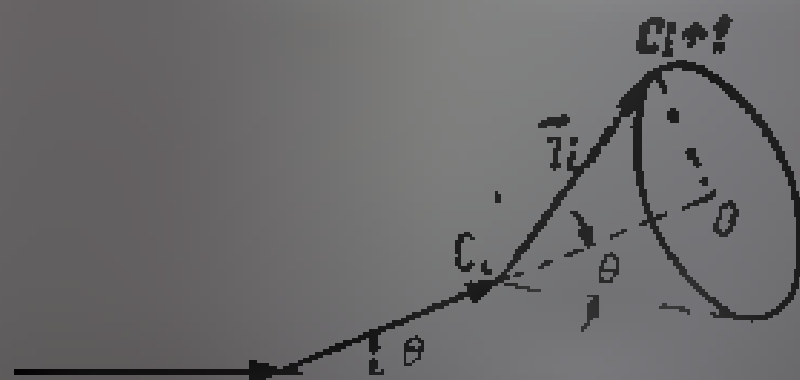


Fig. 21 Modelul lui Eyring

din construcția modelului Eyring se identifică cu rotația internă liberă. Unitățile unui lanț alifatic pot efectua rotații susceptibile de o asemenea analogie.

**3.2.1. Macrolanțul din rotameri liberi** își găsește un corespondent cvasi-real prin adoptarea lanțului alifatic al polimetilenei  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{CH}_3$  cu  $n$  unități repetabile  $\text{CH}_2$ , de lungime  $l$  fiecare.



Dacă se admite că  $n \gg q$  pentru un lanț nu prea întins, atunci observăm din (10) că  $n_+ - n_- = 2q$ , se poate scrie probabilitatea

$$W(n, q) = \left(\frac{1}{2}\right)^n \frac{n!}{\left(\frac{n}{2} + q\right)! \left(\frac{n}{2} - q\right)!} \quad (14)$$

Aplicând formula de aproximare Stirling

$$\ln n! = n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln 2\pi n \quad (15)$$

se obține

$$\begin{aligned} \ln W(n, q) = & n \ln n - n \ln 2 - n_+ \ln n_+ - n_- \ln n_- + \\ & + \frac{1}{2} (\ln n - \ln n_+ - \ln n - \ln n_-) + \frac{1}{2} \ln 2\pi n \end{aligned} \quad (16)$$

Substituind  $\ln n_+$  și  $\ln n_-$  cu  $\ln n_{\pm}$  se poate scrie

$$\ln \frac{n}{2} \left(1 \pm \frac{2q}{n}\right) = \ln n - \ln 2 \pm \frac{2q}{n} - \frac{2q^2}{n^2}, \quad (17)$$

astfel încît:

$$\ln W(n, q) = \frac{2q^2}{n} - \frac{1}{2} \ln n + \frac{1}{2} \ln 2 - \frac{1}{2} \ln n, \quad (18)$$

de unde rezultă

$$W(n, q) = \left(\frac{2}{\pi n}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{2q^2}{n}\right) \quad (19)$$

Probabilitatea (19) este valabilă numai pentru valori  $q$  multiplu de 1/2. Pentru lanțuri lungi, se poate găsi o funcție de distribuție încît pentru  $W(n, q) \cdot dq$  parametrul  $q$  să aibă valori cuprinse între  $q$  și  $q + dq$ :

$$W(n, q) \cdot dq = \left(\frac{2}{\pi n}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{2q^2}{n}\right) \cdot dq \quad (20)$$

Punem înlocuind de variabilă

$$q = \frac{1}{2} x, \quad (21)$$

se obține funcția de distribuție:

$$W(n, x) dx = \left(\frac{3}{2\pi n l^2}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{3x^2}{2n l^2}\right) dx \quad (22)$$

Funcția de distribuție este un prior spectral de argumentelor de lanț, funcția de probabilitate este pe axele de coordonate  $x$  și  $z$  sa fie independente și

pentru edificare, se poate considera un macrolanț dintr-o mie de unități repetabile, care apare rigid când este împărțit în 50 de segmente de câte aproximativ 20 de unități, putând fi apreciat ca fiind vîdit în aceleași condiții, dacă este divizat în 100 de segmente de câte 10 unități fiecare. Evident că modelul segmentului statistic comportă o diversificare mai largă a valorilor ilustrînd cantitatea și lungimea sa în același lanț. Segmentul statistic, deși nu constituie o entitate

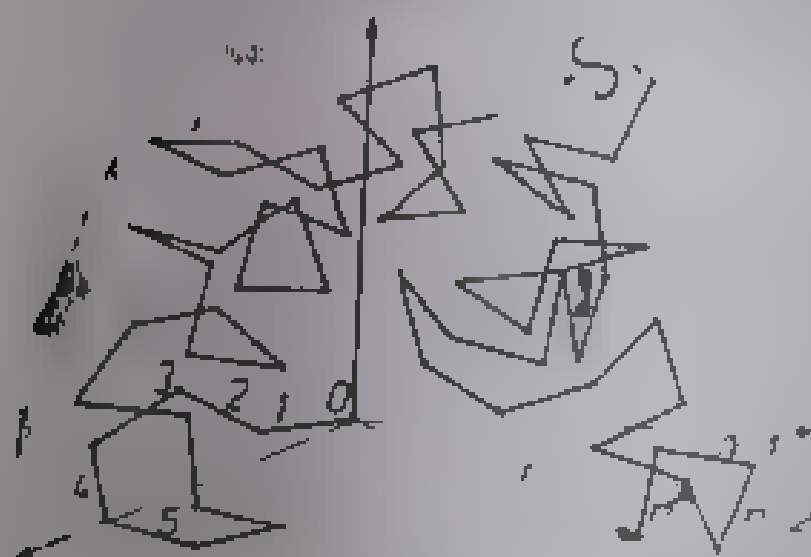


Fig. 23. Modelul macrolanțului cu articulații libere

structurală reală, joacă, alături de distanța extremităților macrolanțului pe care de altfel, o și condiționează, un rol important. Măsurarea necanonică statistică a unor asemenea mărimi devine deosebit de utilă.

**3.1.1. Modelul macrolanțului cu articulații libere** constituie o primă aproximare a macromoleculei, alcătuită din molecule capabile să se miște una față de alta, după toate orientările posibile. Se admite ca subentitățile lanțului (molecule de baza, unități repetabile, segmente), dintre care unele sunt legate una de alta, pot executa mișcări în toate direcțiile din spațiu fără a se întrepătrunde. Articulațiile sau joncțiunile dintre subentitățile lanțului ipotetic permit nenumărate conformații și numeroase valori ale distanței  $r$  dintre extremitățile sale. Modelul simplificat, constituit din  $n$  verigi, sau segmente de lanț identice, de lungime  $l$  fiecare, este idealizat și prin lipsirea subentităților de masă, volum sau alte dimensiuni, în afara lungimii. Cu toate imperfecțiunile sale, acest model segmental (fig. 23) facilitează găsirea unei modalități de exprimare a distanței  $r$ , ca primul parametru în descrierea macromoleculei lămură. Se numără segmentele în ordine de la 1 pînă la  $n$  și se consideră aleatoric orientarea lor ca vectori  $\vec{l}_1, \vec{l}_2, \dots, \vec{l}_n$ ; [14].

Problema „mersului la întâmplare” și a distanței parcurse după  $n$  pași (*random walk*), tratată original de A. Einstein, devine astfel o problemă cu soluție simplă, în cazul lanțului segmental statistic (*random chain*). Vectorul  $\vec{r}$  care leagă capetele lanțului este dat de suma celor  $n$  vectori  $\vec{l}_1, \vec{l}_2, \dots, \vec{l}_{n-1}, \vec{l}_n$ .

În statistica conformațională, elaborată de Meyer, Guth, Mark, Kuhn și alții, se arată că probabilitatea ca extremitățile lanțului să se afle la o distanță  $r = L$  (lungimea maximă, sau lungimea de contur) este extrem de mică, la fel este și probabilitatea coincidenței capetelor lanțului ( $r = 0$ ). Avînd în vedere cazurile similare și alte considerente se optează, de regulă, pentru calculele distanței pătratice medii  $\langle r^2 \rangle$  [15].

Stabilirea unei expresii pentru  $r$ , corespunzătoare celei mai probabile conformații de lanț, comportă câteva considerente auxiliare.

mondele de expansiune a volumului neocupat,  $(V_T - V_0)/V_T$ , în cazul unor polimeri în stare sticloasă găsind valori de la 0,12 la 0,23.  $V_T$  este volumul liber la temperatura de vitrifiere  $T_g$ .

Volumul liber  $V_L$  mai este exprimat și ca diferență între volumul  $V_T$  la o temperatură oarecare și volumul unui mol calculat cu date de difracție X, ținând seama de interacțiunile de tip Van der Waals ( $V_W$ ), încît

$$V_L = V_T - V_W. \quad (4)$$

Se definește, de asemenea, *volumul de expansiune*,  $V_E = V_T - V_0$ , care apare ca o consecință a mișcării termice, fiind diferit de volumul fluctuant  $V_F$ . Mișcarea de vibrație a entităților structurale în limitele deplasării centrului masic conduce la considerarea *volumului fluctuant*

$$V_F = N_A \cdot V_0 \quad (5)$$

exprimabil în  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .  $N_A$  reprezintă numărul moleculelor per mol, iar  $V_0$  constituie volumul deplasărilor fluctuante ale centrului de masă al unei molecule.

Și acest volum — ca și celelalte menționate mai înainte — se include în *volumul liber*, identificat cu spațiul neocupat de atomi și molecule în diferite configurații sau agregate moleculare.

Polizobutilena, de exemplu, are caracteristic următoarele date.  $V_L = 0,125$ ,  $V_F = 0,0017$ ,  $V_0 = 0,320 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Volumul de expansiune nu joacă totuși un rol precumpănitor în cazul elastomerilor amorfi. În general, volumul liber, ca și efectele de volum pot juca un anumit rol în studiul corelării caracteristicilor structurale cu proprietățile fizico-mecanice ale elastomerilor.

interesează distinct, sau corelat în estimarea valorilor afectate modulului de elasticitate indicelui de structurare, temperaturii de înmuiere etc.

Particularitățile de ordine pozițională și orientatională presupuse de agregarea macrolanțurilor avansează principiul conservării conformatului de minimă energie internă, odată cu postulatul împachetării lanțurilor, la distanțe echivalente cu razele Van der Waals ale atomilor învecinați prin compactare.

Reticularea prin agenți chimici sau prin iradiere generează punți de legătură chiar și între cristalite, stimulând efecte de memorie, fibrilare inter-cristalină etc. Formațiuni microcristaline orientate se obțin și prin reacția de polimerizare topotactică a unui latex. Prezența domeniilor paracristaline, de ordine intermediară, afectează și ea proprietățile fizico-mecanice, prin natura agregării macromoleculare. Spațierea domeniilor amorf, cristaline și paracristaline într-o structură eterogenă creează concomitent cu apariția unor defecte de structură, a unor distorsiuni, sau perturbări structurale, așa-numitul *volum liber* și unele efecte de volum.

Spațiul gol dintre atomi, molecule, macromolecule favorizează rotațiile interne și flexibilitatea, dar indică totodată și o insuficiență împachetare. În calculul coeficientului de împachetare

$$C = \frac{V_p}{V_r} = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{M/\rho} \quad (1)$$

definit ca raport al volumului propriu  $V_p$  al atomilor și grupelor de atomi dintr-o moleculă, și al volumului real  $V_r$  al aceleiași molecule, intră date privind masa molară  $M$ , densitatea  $\rho$  și incrementele  $\Delta V_i$  ale volumelor atomilor și grupelor constituind molecula considerată. Se observă că volumul propriu  $V_p$  pentru un mol este dat de produsul dintre  $N_A$  (numărul lui Avogadro) și volumul propriu  $\sum_i \Delta V_i$  al moleculei. Calculul incrementului de volum  $\Delta V_i$  cere date adecvate geometriei și interacțiunilor specifice moleculei de bază. Construcția oricărui model atomo-molecular necesar acestui calcul ia inițial în considerare legătura chimică a doi atomi și se dezvoltă treptat pînă la configurația corespunzătoare incrementului  $\Delta V_i$  (indicele  $i$  ordonează constituenții). Modelul geometric al configurației de atomi sferici întrepătrunși

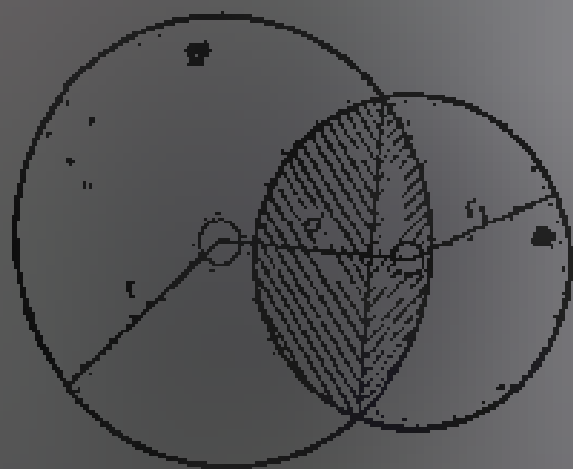


Fig. 21 Delimitarea incrementului de volum al unui atom

(fig. 21) permite, prin datele implicate, să se calculeze în funcție de raza Van der Waals  $r$  a unui atom, precum și de aceea notată prin  $r_1$  a atomilor legați chimic de el, incrementul de volum considerat. Observînd că distanța  $d_1 < r + r_1$ , se admite că lungimea  $d_1$  este mai mică decît suma razelor sferelor de interacțiune a celor doi atomi. Astfel, mărimea incrementului de volum

În structurile macromoleculare amorse, cristaline, paracristaline sau mezo-morfe coexistă în ponderi variabile diferite formațiuni a căror organizare moleculară intimă devine decisivă pentru definirea stării de fază a polimerului dat. Formarea cristalelor în condiții de etirare, de temperatură, de solubilizare controlată a polimerilor în solvenți volatili ș.a.m.d. este caracterizată de tendința de orientare în împachetare strânsă a macrolanțurilor, cel puțin în porțiunile, sau segmentele, care prin contactare favorizează interacțiunile intermoleculare și anumite mecanisme cinetice.

Agregatele de lanțuri moleculare, relativ paralel orientate și compactate, se definesc adesea printr-un coeficient de împachetare. În general, apariția sub formă de pachet a macrolanțurilor este subordonată unor reguli și legături care contribuie la elucidarea și corelarea caracteristicilor geometrice și structural-cinetice ale formațiunilor cristalizabile. Formațiunea cristalină, cristalinitatea, gradul de cristalizare etc. pot constitui și ei, în acest context, noțiuni utile examinării structurii și proprietăților remarcabile ale elastomerilor. Celula elementară, ca entitate de bază în studiul cristalografic al polimerilor cristalini sau cristalizabili, își găsește o reprezentare clară în cazul polietilenei (fig. 16). Dimensiunile sau axele celulei paraclipipedice de polietilenă, la temperatura de 30°C, sînt:  $a = 7,41 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,94 \text{ \AA}$  și  $c = 2,55 \text{ \AA}$ . Axa  $c$  constituie, convențional, distanța cristalografică repetabilă, fiind coincidentă, după Natta și Corradini [8], cu direcția catenei principale.

Analiza roentgenografică furnizează date privind forma și dimensiunile celulelor elementare, caracterul și orientarea formațiunilor cristaline (textura), interpretarea difragramelor, aspectul difuz, sau apariția de linii net conturate, devin revelatori, de exemplu, pentru caracterul cristalinității.

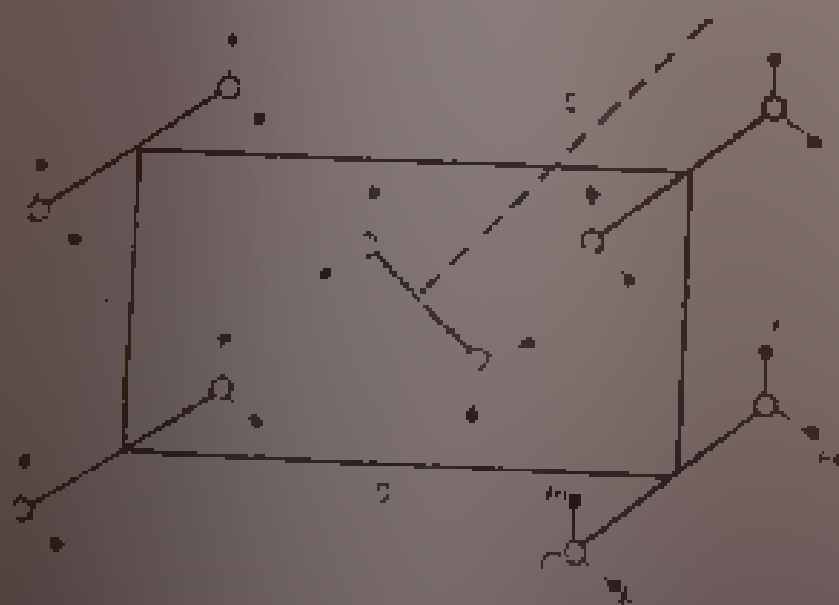


Fig. 16. Structura cristalină a celulei elementare de polietilenă.

Unei probe de cauciuc înainte de tensionare mecanică (fig. 17, a) și după tensionare (17, b). Sînt interesante în această privință deosebirile cinetico-morfologice constatate la cristalizarea cauciucului natural, sau vulcanizat, prin răcire sau prin tensionare mecanică. Prin răcire se produce o cristalizare rapidă la alungiri relative de cîteva sute de procente, cristalizarea este mai rapidă și prezintă o mai bună orientare a lanțurilor. Calculule efectuate în baza datelor de analiză roentgenografică arată că formațiunile cristaline de dimensiuni între  $10^2$  și  $10^3 \text{ \AA}$  cuprind doar porțiuni de lanț, în timp ce alte porțiuni ale lanțurilor rămîn în componenta amorfă învecinată. După formarea macrolanțului de cauciuc natural se estimează ca  $2 \cdot 10^4 \text{ \AA}$  rezultă că în componența cristalină intră segmente relativ mici.

de regulă, împiedică rotația internă, iar cealaltă formează o legătură ordinară  $\sigma$ , orientată sub un unghi de  $120^\circ$  față de simulara sa limitrofă. Rotația devine posibilă prin ruperea legăturii duble care reclamă energie mare, la temperaturi superioare celei ambiante. Moleculele derivatelor etilene și macromoleculele provenind din acestea prezintă un interes aparte sub raportul examinării comode și inteligibile a aspectelor și particularităților de rotație internă, de flexibilitate și comportare înalt elastică proprii elastomerilor.

Rotamerizarea conformerilor este adesea afectată de prezența punților de hidrogen, care intervin cu energii de legătură de circa zece ori mai mici decât energia legăturii covalente. De menționat că legăturile H prezente în grupele OH, COOH, NHCO etc. contribuie atât la modificarea caracterului interacțiunilor într-o microconfigurație, cât și la stabilitatea acesteia, influențând astfel mecanismul rotamerizării.

Interacțiunile de tip Keesom, Debye, London etc., prin caracterul lor polar, deformațional, dispersional etc. au, de regulă, efecte superioare, sesizabile în fenomenologia rotațiilor interne. Este interesant de studiat rolul interacțiunilor Van der Waals, chiar și al celor mai slabe, în stabilizarea configurațiilor macromoleculare capabile de reticulare, spre deosebire de structurile moleculare ordinare. Elastomerii moderat vulcanizați se caracterizează din acest punct de vedere prin interacțiuni de autostabilizare la nivelul unor lanțuri elementare relativ lungi și caracteristice așa numitei *macrofibrile* (fig. 15, a). Flexibilitatea acestor lanțuri de rețea se opune rigidității lanțurilor scurte dintre nodurile structurilor microreticulate, caracteristică, de exemplu, ebonitei (fig. 15, b). În acest caz, interacțiunile reunesec consecințele prezenței moleculelor agentului de vulcanizare între catene.

Starea elastică a polimerilor și elasticitatea înaltă a elastomerilor, spre deosebire de celelalte două stări fizice ale polimerilor amorfi (stulbasă și fluid-viscoasă), comportă caracterizări fizico-structurale care cuprind o pre-dilecție date și rezultate obținute prin diferite procedee experimentale ale metodei termo-mecanice. Proprietățile mecanice și în special, cele elastice, rezistența la diverși agenți și dependența de temperatură pot fi explicate cu ajutorul multor particularități de structură microfizică și de mobilitate

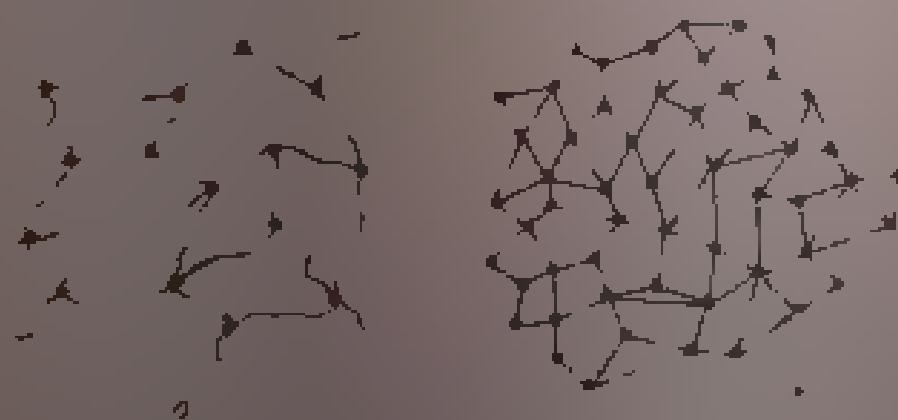


Fig. 15. Modele de reticulare: a — cauciuc macroreticular (vulcanizat moderat); b — ebonită microreticulată.

conformațională. Spre deosebire de polimerii plastici, elastomerii devin plastici la temperaturi mai joase; în această situație, macrolanțurile își pierd flexibilitatea. Împărțirea polimerilor în plastici și înalt elastici este arbitrară, dat fiind că variația temperaturii influențează sensibil caracterele lor distinctive la temperatura camerei. În tabelul 2 sînt cuprinși cîțiva compuși macromoleculari capabili de înaltă elasticitate în diferite condiții de structură și temperatură. Compușii însemnați cu (x) se comportă elastomer, la temperaturi superioare celei ambiante, la fel ca polietilena, polipropilena și polistirenul.

funcție de unghiul de rotație  $\varphi$ , în sens corespunzător în abscisa celor două reprezentări grafice *a* și *b* din figura 12.

În conformația eclipsată, atomii de hidrogen identici simbolizați sînt alinați pe direcții paralele cu axa atomilor de carbon. Din conformația *cis* se ajunge printr-o rotație de  $60^\circ$  a uneia din grupele menționate la o conformație încrucișată. Decalarea atomilor în raport cu conformația *cis* este însoțită de variația energiei potențiale de interacțiune  $E(\varphi)$ . Dacă rotația internă ar fi

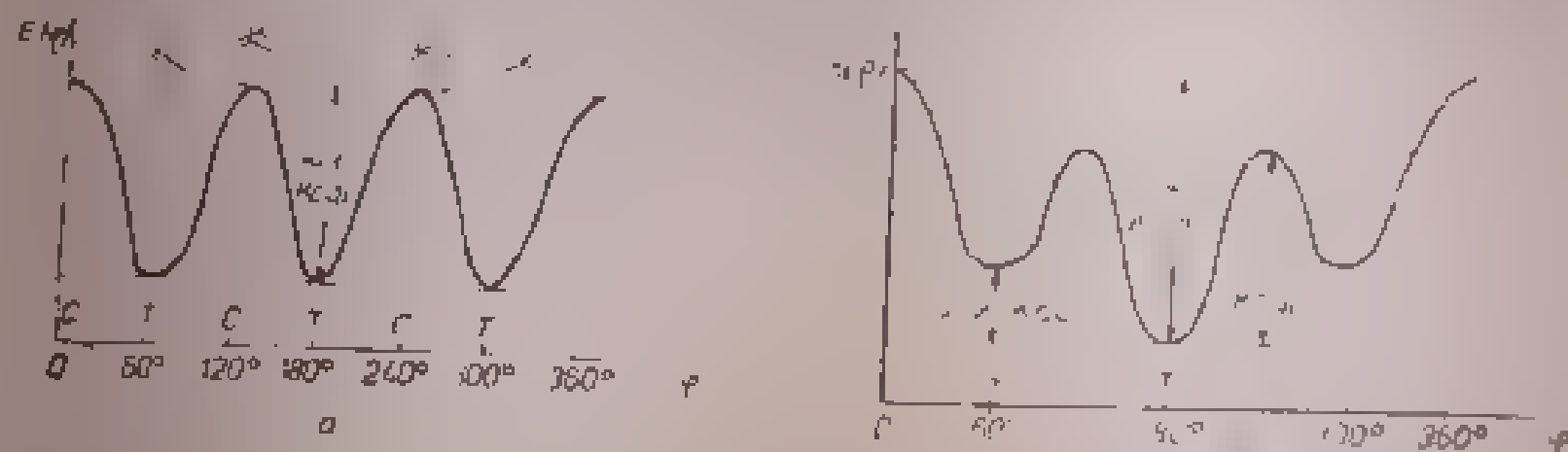


Fig. 12. Variația energiei moleculelor de etan (*a*) și dicloreetan (*b*) în funcție de unghiul rotației interne.

liberă și nu limitată, sau frinată, datorită interacțiunilor, energia nu ar varia. Pentru  $\varphi = 60^\circ$ , distanțele atomilor identici simbolizați sînt mai mari decît în conformația precedentă ( $\varphi = 0^\circ$ ), interacțiunea repulsivă devine minimă și astfel, în această conformație *trans*, stabilitatea moleculei  $C_2H_6$  este maximă. Conformațiile corespunzătoare unghiurilor de  $0^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $240^\circ$  sînt de tip *cis* și se caracterizează prin energii de interacțiune egale, data fiind echivalența atomilor  $H$ ,  $H'$  și  $H''$ .

Pentru unghiurile de  $60^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $300^\circ$  devine caracteristică forma *trans* a moleculei; energia izomerilor *trans*  $E_t$  este minimă în timp ce energia izomerilor *cis*  $E_c$  are valoarea maximă. Diferența  $E_c - E_t$  constituie bariera de potențial înălțimea barierei de rotație, la tranziția de conformație realizată prin trecerea de la izomerul *trans* la izomerul *cis*, echivalează, în cazul etanului, cu circa  $3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Mulțimea izomerilor de rotație (rotamerilor) posibili este însă evident mult mai mare decît a celor menționați pentru semnificația lor conformațională și energetică.

Configurația moleculei de dicloreetan complică gama izomerilor de rotație prin cei doi substituenți. Atomii de clor modifică prin pozițiile lor relative caracterul dependenței  $E(\varphi)$ . Cînd atomii de clor din cele două grupe  $CH_2Cl$  sînt alinați pe direcție paralelă cu axa  $C-C$  a moleculei, conformația este de tip *cis* și are energie maximă. Rotația unei grupe în jurul axei  $C-C$  cu  $60^\circ$  duce la o formă numită *gauche* (*gos*), intermediară energetic formei anterioare *cis* și formei *trans* obținute, în continuare, după încă o rotație de  $120^\circ$  un conformer *gos* se obține și pentru rotația de  $300^\circ$  (fig. 12, *b*).

Molecula de *n*-butan are izomeri de rotație de tip *gos* la  $120^\circ$  și  $240^\circ$ , simetrici față de conformerul *trans* ( $180^\circ$ ) în care cele două grupe  $CH_3$  sînt situate la distanță maximă (fig. 13).

Rotațiile interne se efectuează, în realitate, în condițiile spontane ale mișcărilor termice microbrowniene, cu frecvențe de ordinul  $10^{10} \text{ s}^{-1}$ , depinzînd de natura și de mărimea substituenților care le efectuează, de factorii sterici și de alți parametri fizici influenți (temperatură, presiune, concentrație, rețiculare etc.).

Conformația cu trei substituenți X, Y și H, dispuși ca în 9, b, prezintă microtacticitatea denumită *eritrodizotactică*.

Tipul numit *tricotacticitate* este reprezentat în fig. 10 c. În literatura fundamentală de chimie macromoleculară și de fizică polimerilor pot fi găsite și alte relații sau detalii, care nu fac obiectul preocupărilor de față.

Un alt exemplu semnificativ — și de aceeași importanță cu precedenta — îl constituie microtacticitatea de tip *disindiotactică*. Dacă unitatea monomerică conține doi atomi de carbon cu câte doi substituenți diferiți R și R', dispuși fiecare sindiotactic, atunci structura devine disindiotactică (fig. 10), fiind susceptibilă de prefixele eritro- sau treo-, conform obiceiului convențional de redare grafică adoptate corespunzător în cazul înzestrării în

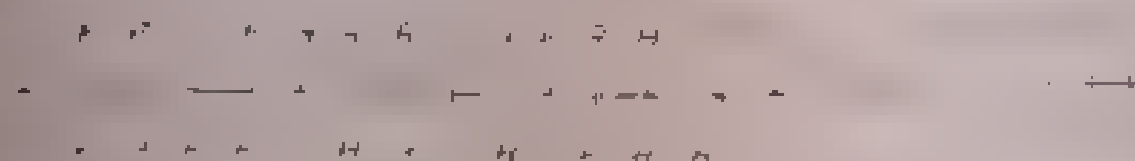


Fig. 10. Disindiotacticitate (eritro sau treo)

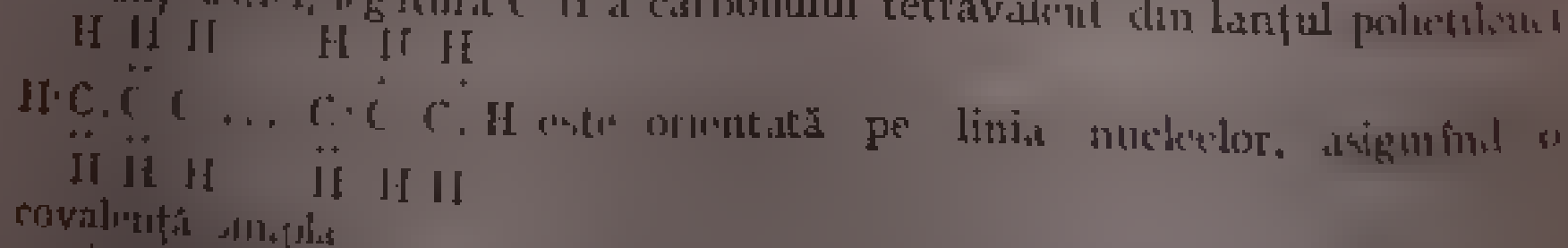
Multitudinea combinațiilor posibile de microconfigurații, conținute în alcătuirea unei macroconfigurații polimerice, include adesea și caracteristicile tactice decurgând din semnificația fizico-chimică a prefixelor *cis*, *trans*, *izo*- și *endo*- și a m.d.

Mai sînt de menționat în acest cadru și semnificațiile de secvențialitate și stereoisomerie simbolizate prin *lllll...*, *dddddd...*, *llldldld...*, *dlldldllld...* etc. în diferite cazuri de ilustrare a caracterelor de tacticitate, atacticitate etc. Literele *l*, *L* și *d*, *D*, ca și altele care redau inițialele cuvintelor indicînd poziții sau orientări *levo* (stînga), respectiv *dextro* (dreapta), au uzanță tradițională legată de unele preocupări de stereochimie sau de izomerie optică. Se mai folînesc în același sens și inițialele cuvintelor sinonime din engleză (*left*, *right*).

### 2.2.2. Rotația internă [5-7]

Structura, caracteristicile cinetico-morfologice și proprietățile elastomerilor își găsesc corelații riguroase pe baza studiilor privind flexibilitatea macromoleculei și a fenomenului rotației interne, responsabil de aceasta. Teoria statistică a conformațiilor macromoleculare și aproximațiile implicate de aceasta în interpretarea mecanismului flexibilității, pornind de la rotațiile interne ale subunităților structurale, relevă oportun rolul esențial jucat de natura legăturilor și interacțiunilor la scară atomico-moleculară.

Se știe că legăturile interatomice de tip covalent (homopolar) se caracterizează prin apartenența comună a doi electroni la nivelul cuplurilor de atomi din lanț, astfel, legătura C-H a carbonului tetravalent din lanțul polietilenei



Atomii vecini și electronii periferici din alte structuri microscopice atecenză, de regula, caracterul pur al legăturii covalente. Absența unor electroni din octetul caracteristic carbonului în lanțul polietilenei, ca și în multe alte cazuri, poate fi suplinită cu alții, concordant structurilor struct locale, formîndu-se astfel așa numitele *legături coordinative*. Caracterul semipolar al acestor



*Isomeria*, ca însușire a unei substanțe de a avea proprietăți fizice și chimice diferite, desigur, de obicei lor constă dintr-o aceluși număr de atomi de același fel, se regăsește și la polimeri. Aceștia pot avea foarte mulți izomeri datorită numărului mare de atomi din macromoleculă. Astfel se știe că în cazul unei hidrocarburi saturate care conține 14 atomi de carbon, numai numărul izomerilor de structură este de 1898. Numărul izomerilor de structură este la 366 319 pentru o hidrocarbura cu 20 atomi de carbon. Considerarea tuturor atomilor din moleculă, adică și a celor de hidrogen, dă o cifră extraordinar de mare de stereoisomeri, sau chiar de enantiomeri. În acest gen se admite că atomii, chiar de aceeași specie, sînt discernabili. În moleculele de lază sau în unitățile repetabile, substituția a unui atom cu altul, sau cu o grupă de atomi, ca și schimbarea poziției acestor grupe, afectează parametrul stereoisomeriei. Se alege ca să fie primul atom de carbon din lanțul polimer și deci diferent de decontenut de atomi de carbon și de stereoisomeria. Asimetria rotațiilor moleculare poate fi determinată și în funcție de lungimea lanțului condiționată de numărul de atomi de carbon și de stereoisomeria. Asimetria conține fiecare atom de carbon din lanțul polimer și se succed în lanț, fie cap-la-cap, fie cap-la-coadă.

Poliadienele, ale căror unități de bază sînt de tipul  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , care favorizează producerea catenelor secundare, pot fi de tipul *cis-trans*. Deoarece în acest caz apar diferențe de conținut de atomi de carbon și de stereoisomeria lor este numită, în general, *comonomerism*. În cazul *cis-trans*, adică, *isomerism cis-trans*. Tot așa și configurațiile de stereoisomerie *D/L*, determinat de asimetria atomilor de carbon din lanțul polimer și de substituția diferiți și de doi radicali diferiți singuri și grupuri asimetrice. Formarea catenelor secundare sau a altor structuri de homopolimeri, precum și modificarea distribuției unităților moleculare în catenă, pot determina așa numitul *isomerism structural*. Delimitarea tipurilor de izomeri și a criteriilor de diferențiere nu este completă încă așanate rigori de abordare și de tratare unitară.

Dispunerea într-o anumită ordine a substituenților structurale în macromoleculă asociază adică criteriilor de izomerie și unele considerente de tacticitate. Uniformitatea dispunerii, alternanța regulată sau statistică a substituenților în lanț fac obiectul unor preocupări de studiu cu referință la stereoregularitatea anumitor polimeri cu subiectul de izomerism și tacticitate, atacticitate, precum și unele particularități polimerice, mezo-fazice etc. Interferența conceptelor sau definițiilor de lază pentru gama largă a aranjamentelor atomo-moleculare în polimeri nu constituie un impediment, modul alcătuirii și succesiunii moleculelor de lază în polimeri poate fi redat elocvent și corect prin referință la izomerismul *cis-trans*, cît și tacticitatea sau atacticitatea decurgînd din alternanța secvențelor de tip cap-coadă, cap-cap sau coadă-coadă. Răspunderea prin modele fizice, stereochimice etc. satisfac doar parțial și, de regulă, preconizat aspectele de conformație, chiar și atunci cînd configurațiile sînt edificatoare.

Modelul unanim acceptat pentru a reda schematic tipurile tacticității polimerilor stereoregulari evidențiază convențional dispunerea anumitor substituenți moleculari cum ar fi, de exemplu, în figura 7, grupe funcționale  $\text{CH}_3$ , indicată uzual, ca și alți radicali, prin R. Figura 7 a redă absența regularității în dispunerea radicalilor, în cazul unui derivat polivinilic cu catenă în zigzag. Dispunerii izotactică, particularizată de situarea de aceeași parte a grupelor metilice, față de planul imaginar care conține catena principală este schematizată în figura 7, b. Printr-o proiecție și mai simplă, în figura 7 c), se vede alternanța regulată a substituenților R, față de același

cu precizie lungimea legăturii simple ( $\sigma$ ) și unghiul format de două legături dispuse în zigzag.

Până în anul 1934, macromoleculele au fost considerate ca având forma alungită de baghetă subțire și rigidă. Flexibilitatea presupusă de macromoleculele multor polimeri în diverse cazuri, sau condiții de studiu, era un parametru care decurgea secundar din variabilitatea limitată a rigidității primordiale. Cercetări efectuate de K. H. Meyer, H. Mark, L. Bragg și alții arată totuși că relația dintre rigiditatea și flexibilitatea unui și aceluși

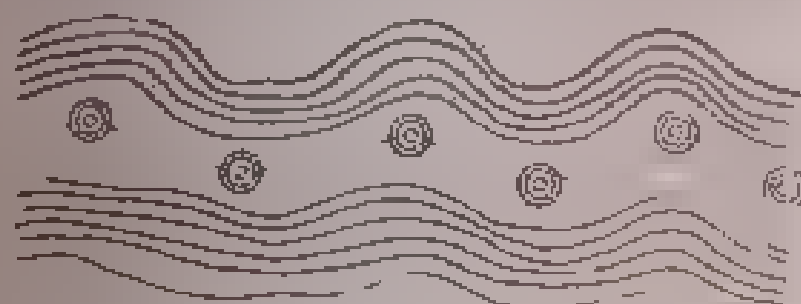


Fig. 2. Distribuția densității electronice în lanțul de polimer.

lanț, în diferite condiții de examinare, nu este în mod necesar de inversă proporționalitate.

Studii bazate pe investigarea microscopiei, spectroscopiei, electro-nografică aruncă o lumină favorabilă descoperirii unei relații concludente între structura microfizică și proprietățile mecanice, termice, optice și elec-

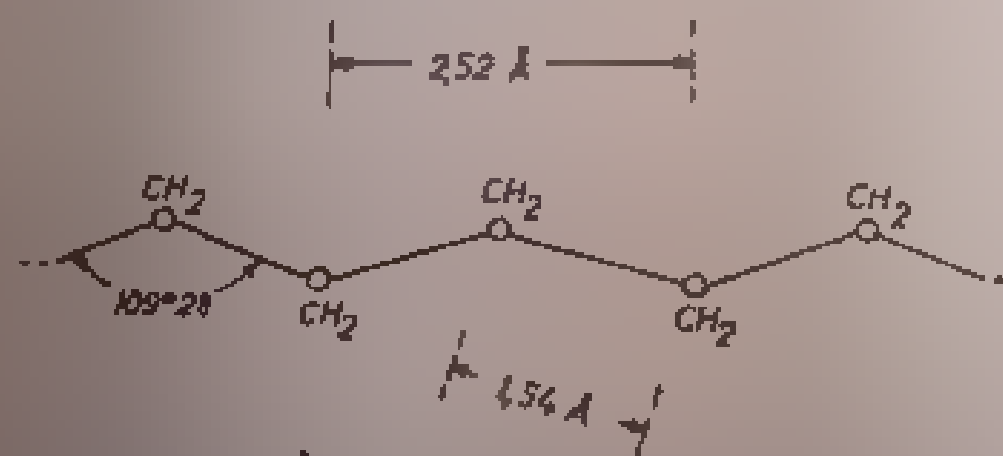


Fig. 3. Geometria macrolanțului în zigzag de polietilenă.

trice ale polimerilor. Reținerarea unor particularități sterice, morfologice, funcționale sau cinetico-moleculare se bazează în urma acestor studii pe conceptul actual al corelării formei macromoleculei cu mișcarea termică generată specific de rotațiile interne ale unor părți din moleculele de bază față de altele.

Înțelegerea unor interdependențe caracteristice pentru conformația macromoleculară și pentru tranzițiile de conformație a fost substanțial ajutată și de găsirea modalităților de redare schematică a diferitelor tipuri de structuri chimice hibride (fig. 4). Modul sau tipul înălțuririi moleculelor de bază se corelează și cu participarea acestora la mișcarea și conformația macromoleculei. Rolul legăturilor duble în configurația carbocatenei impune criterii de organizare internă, de aranjare tactică diferențiată.

În configurația macromoleculei polizoprenice, de exemplu, se remarcă, pe lângă rolul jucat de legăturile duble, și prezența pozițională a atomilor de carbon 1 și 4 de la capetele legăturilor simple, care încadrează legătura dublă dintre carbonii 2 și 3 (fig. 5). Marcarea ordonată a subunităților macromoleculei facilitează interpretarea și clasificarea configurațiilor după criteriul unor perioade de identitate sau al secvențialității. Aceste criterii includ și elemente de prioritate sau de senioritate ale diferiților atomi prezenți în macrolanț.

Deformarea remanentă a siliconilor elastomeri depinde de tipul agentului de vulcanizare și de condițiile de termostatare. Vulcanizatele siliconice capătă termostabilitate înaltă prin termostatare de 6—24 ore la 200—250 °C, în curent constant de aer.

Domeniile de utilizare ale elastomerilor siliconici cuprind industria electrotehnică, electronică, automobilistică, aviatică etc.

Menționarea altor elastomeri în continuare, fără prea multe date de ordin fizico-structural sau tehnic, nu trebuie înțeleasă ca o categorisire secundară, dacă se are în vedere destinația adesea specială a acestora și aplicabilitatea lor excepțională. Elastomerii ciclorețiculiți, cauciucurile epoxice și etilen-propilenice, cauciucuri estere nesaturate, cauciucurile polisulfurate, polietilen-terostazenule și toate sistemele elastomer-compoundate pot prezenta în acest sens un interes aparte prin diversitatea caracteristicilor fizice și tehnice, precum și prin multitudinea aplicațiilor practice.

Structura și proprietățile fizico-chimice ale sistemelor capabile de înaltă elasticitate sînt puternic și tipic influențate atât de varietatea unităților și substituenților funcționali care compun macromolecula, cît și de natura legăturilor și a interacțiunilor acestora. Particularitățile cinetice, morfologice, microstarea și reflectarea proceselor elementare proprii partizilor constitutive pot fi regăsite și exprimate prin proprietăți și caracteristici de scară mai mică, comportare ale sistemelor macroscopice. Elastomerii pot fi riguros caracterizați din punct de vedere fizic cînd sînt corolate și interpretate logic toate interdependențele presupuse esențial de coexistența locală, de legăturile și interacțiunile atomilor, substituenților, moleculelor, macromoleculelor sau eventualilor formațiuni supramoleculare. Tratarea fenomenologică a stării înalt elastice și a proprietăților fizice corelabile în limitele anumitor particularități constitutive-structurale comportă elucidarea unor probleme fundamentale implicate prin relațional în flexibilitatea macromoleculii.

## 2.2. Macromolecula — flexibilitatea și factorii ei sterici [2—5]

Modelul macromoleculii liniare, conceput pentru a reda schematic caracterul de lanț, relativ întins sau ghemuit, al celei mai comune dintre formele entității de bază a polimerilor, deși simplu în aparență, oferă prin atribute de microstructură și mobilitate conformațională, interesante și utile premise de studiu (fig. 1).

Particularitățile de configurație și de conformație ale macromoleculii depind de natura chimică a unităților monomere și de macroconfigurația lor. Caracterul legării și interacțiunilor acestor unități, influența unor factori sterici ca și condițiile macroscopice ale compusului macromolecular interesează cu prioritate analiza flexibilității macrolanțurilor și implicarea acestora în determinarea stării înalt elastice a unor polimeri. Practic, macromolecula se află tot timpul în interacțiune cu celelalte macromolecule, macromoleculele dintr-o soluție de polimeri sînt totodată în contact și cu moleculele solventului.

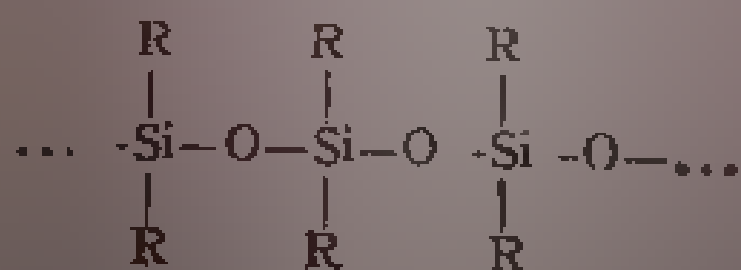
Configurația chimică a unei macromoleculi este stabilită prin legături covalente și factori sterici cu rol restrictiv, decisivi pentru conservarea caracterelor sale de constituție și structură. Asimetria dimensională excepțională a macrolanțului și capacitatea de rotație a subunităților sale caracterizează contera flexibilitate acestuia. Macromolecula liniară flexibilă este capabilă de numeroase conformații ca urmare a rotației libere efectuate de grupurile

Poluretani termoplastici, destinați formării prin injecție sau extrudare, au structură liniară, reticulează la temperaturi mai ridicate și au masă molară inferioară celor pentru turnare. termoplasticitatea acestor elastomeri se datorește legăturilor de hidrogen cu forțe de valență secundare care se scindează la temperaturi ridicate și se refac la coborîre. Creșterea gradului de cristalizare determină mărirea durității, rezistenței la rupere și a temperaturii de topire, conducînd însă la micșorarea elasticității, solubilității și alungirii relative.

Elastomerii solubili sînt asemănători celor malaxabili, dar au masă molară mai mică, folosesc în combinații adezive sau de acoperire fund solubili, unii în acetat de etil, alții în metil-etilcetonă, sau în dimetilformamidă, ca dizolvant puternic polar. Prin vulcanizare cu izocianati, macrolanțurile devin flexibile și elastomerii mai elastici, descrescînd însă temperaturile de topire și de vitrifiere. Structurarea acestor elastomeri generează materiale *penoplastice* (au celule sau pori închiși, spre deosebire de *poroplastice*, cu pori deschiși).

Elastomerii poliuretani au densitatea 0,93–1,26 g/cm<sup>3</sup> și se păstrează sub forma de granule timp de șase luni, în condiții care exclud umiditatea. Materialele de tip penopoliuretanice se folosesc pentru însușirile lor de amortizare, de atențare a șocurilor, de hidro- și fonozolare. Elastomerii uretanici topiți sînt superiori celor valțuți, avînd chiar fără umplutură proprietăți mecanice bune. Din poliuretani se fac piese mari cu profil complicat și anvelope pentru vehicule uzinale, cu o durată de exploatare de 6–7 ori mai mare decît a celor din alți elastomeri, aceste anvelope sînt mai subțiri, dar au coeficient de frecare mic și nu permit, încălzindu-se ușor, viteze mai mari de 15–18 km/oră. Elastomerii poliuretani se folosesc la confecționarea materialelor de încălțăminte, curelelor de transmisie, a unor conducte, furtunuri, manșoane și alte accesorii, deși costul acestora este de cîteva ori mai ridicat decît al produselor similare din alți elastomeri.

*Siliconii* sînt o categorie de polimeri semianorganici reprezentați prin polihorganosiloxani, ca produși de policondensare. Macromolecula caracteristică are un schelet din atomi de siliciu care alternează cu atomi de oxigen, prezentînd și radicali organici), simpli sau complecși, sub forma unor grupe laterale R (metil, fenil)



Producerea siliconilor comportă oxid de siliciu, tetraclorură de silicon, reactivi Grignard și ingrediente care le modifică starea fizică și proprietățile. Siliconii derivați din monomeri bifuncționali (silandioli) sînt liniari în stare fluidă, cînd concentrația unităților monomere în lanț este mică și devin cauciucosi, cu creșterea acestei concentrații. Substituirea parțială a grupelor metilice cu grupe vinilice favorizează obținerea elastomerilor siliconici. Acești elastomeri pot fi reticulați cu mici cantități de peroxizi. Siliconii derivați din monomeri, cum sînt silantrioli, sînt polimeri tridimensionali rigizi și fragili. În general, prin modificarea structurii, a grupelor organice laterale și a lungimii catenei principale se obțin uleiuri siliconice rășini și materiale elastomere. Ingredientii, agenții de vulcanizare și umpluturile de ranforsare (întărire) ajută prepararea siliconilor de masă molară mare. Variațiile lor se remarcă printr-o serie de proprietăți ca: stabilitate termică și

butadienei cu stirenul, cu acrilonitrilul, acroleina etc. care se găsesc în stare lichidă, fiind comercializate sub denumiri ca flosbren-25, buton 200 etc.

Elastomerii din diverse combinații ale cauciucurilor lichide polibutadienice au masa moleculară între  $10^3$  și  $7 \cdot 10^4$ . Sînt folosiți pentru însușirile lor electroizolante, anticorozive, adezive ș.a.m.d. Combinațiile pe baza oligocetenelor cu grupe reactive terminale au aplicații în ermetizarea unor tuburi electronice, cunescute etc. Vulcanizatele lor au remarcabile proprietăți mecanice și electrice favorabile condițiilor de lucru la presiuni și temperaturi mult diferite.

*Tiocoli lichizi* sînt cauciucuri polisulfurice cu macromolecule caracterizate de grupe terminale SH și diferite grade de ramificare. Au masa molară cuprinsă între 500 și 7500, iar densitatea relativă de 1,2—1,47. Structura lor nu comporă decît incorporarea unor agenți efectivi în cantități mici chiar la temperatura camerei. Datorită stabilității vulcanizatelor în raport cu mediul agresiv tiocolii sînt găsiți aplicații la prepararea compozițiilor de ermetizare (cleuri, chituri). Tiocoli lichizi servesc la impregnarea hărților și la pîslă poroplastelor ș.a.m.d.

Modificarea unor rășini fenolice, epoxidice se realizează cu ajutorul tiocolilor lichizi de tip LP-3, LP-8 și LP-33 în timp ce tipul Tiocol VA-7 este folosit ca agent de vulcanizare pentru cauciucurile naturale și sintetice.

Anumite compoziții de tiocoli lichizi și rășini epoxi se întrebuintează la prepararea unor vopsele, lianți, ceari și a unor substanțe de impregnare, avînd calități conferite de o bună rezistență chimică, viscozitate de șoc ridicată, flexibilitate adecvată.

*Cauciucurile silicoorganice lichide* se deosebesc de similarele lor solide printr-un conținut superior de grupe hidroxilice terminale datorita acestor grupe, ele pot fi structurate comod la temperatura camerei. Au masa moleculară  $(2-10) \cdot 10^4$  și viscozitatea 0,5—80 N s/m<sup>2</sup>. Vulcanizatele au masa molară  $(2,5-4) \cdot 10^4$ ; rezistența lor la alungire este 1,5—2,5 MN/m<sup>2</sup>, iar alungirea relativă 100—200%.

Cauciucurile lichide de acest tip au întrebuintări ca materiale de ermetizare și de protecție prin cauciucare a unor suprafețe metalice etc.

Grupa *cauciucurilor lichide uretanice*, obținute pe baza poliestereilor simpli sau complecși, face parte din aceeași clasă de compuși macromoleculari ca și tiocolii sau cauciucurile silico-organice. Prin vulcanizare se obțin elastomeri cu rezistență la alungire de 20—60 MN/m<sup>2</sup> și cu alungire relativă de 400—620%.

*Cauciucurile carboxilice* se obțin din copolimerizarea izoprenului, sau butadienei cu metacrilat și cu alte combinații incluzînd stirenul,  $\alpha$ -metil-stirenul, acrilonitrilul, precum și alți parteneri aleși convenabil în loc de metacrilat. Macromoleculele acestor elastomeri amorfii conțin grupe carboxilice. Copolimerii cu 1—2% unități metacrilice cuprind o grupă carboxilică la 200—300 de atomi de carbon din lanț. După conținutul verigilor *cis* și *trans* 1,4, ca și al verigilor 1,2 (sau 3,4) izoprenice și butadienice, cauciucurile carboxilice nu se deosebesc practic de cauciucurile izoprenice și butadienice de emulsie, care nu au grupe carboxilice.

Elastomerii carboxilici sintetici nu cristalizează la alungire. Densitatea lor este cuprinsă între 0,937 și 0,990 g/cm<sup>3</sup>, depinzînd ca și temperatura de vitrifiere ( $-45,5$ — $-70^\circ\text{C}$ ) de procentul verigilor de acid metacrilic. Prezența legăturilor duble în macrolanț îi face vulnerabili la acțiunea unor agenți și la inconvenientele de pozitionare îndelungă. Împotriva îmbătrînirii, sau structurării, se folosesc stabilizatori, antioxidanți etc. Se amestecă ușor cu alte cauciucuri și polimeri dînd compoziții convenabile prelucrării.

Coleșii în cheramă de viniliden clorură și butadienă sunt materiale de tip cauciuc (sau cauciucoid) care dau vulcanizate superioare ca tenacitate la tracțiune, în privința stabilității chimice, a rezistenței la solvenți și a comportării la întindere.

Un alt resort este în prezentă clasticitatea care este deosebită de cea de interes comun. Tărgese extraordinar de mult și utilitatea materialului elastic, deoarece este de tip elastic sau similar elasticilor, permittând prin urmare, unele particularități de comportare satisfăcătoare exigentelor actuale de exploatare. Trebuie să menționăm că, în mod obișnuit, clasticitatea este însoțită de o simplă implicare de la un stadiu la altul realizându-se pe o scară de produse tehnico-economice, atât de stadiu de construcție de materiale sau respectiv corespunzător unor etape de viață foarte diferite. Materialul elastic este utilizat pe construcții și arhitecturi simple, chiar de omagii, de exemplu, de fundamenta dintr-un beton armat pe piloni etc. etc. Într-o altă direcție, se poate face diversitatea elastomerilor sintetici. Căci, în acest caz, este vorba de proprietăți stereoregulate, care pot fi de mare interes pentru exploatarea acestor materiale și tactica dispunerii lor. Aceste proprietăți sunt de mare interes pentru exploatarea acestor materiale și tactica dispunerii lor. Aceste proprietăți sunt de mare interes pentru exploatarea acestor materiale și tactica dispunerii lor.

Monomera de izobutilenă, ca și acrilic, acetat de vinil, stiren, în timp ce anilin, acetonitril etc., aditionați convertabili în mai multimoleculari care mai conțin clorură de vinil, n și butadiena, pot juca rol de modificatori conducând la realizarea unor sisteme elastomere cu proprietăți fizice chimice superioare, în anumite privințe, decât alulul butadien-stiren. Așa este compusul macromolecular obținut din 15% izobutilenă, 30% butadienă și 55% clorură de viniliden. Copolimerizarea hidrocarburilor diene cu vinilpiridine sau cu derivate alchilice, duc la obținerea cauciucurilor vinilpiridinice solide sau lichide. Masa moleculară a elastomerilor solizi este  $\bar{M}_n = 15 \cdot 10^4$ , fiind amorfi și având o temperatură de vârf care variază între  $-50^\circ\text{C}$  și  $-70^\circ\text{C}$ , după proporția monomercilor vinilici. Grupările piridinice participă activ la diverse reacții chimice, în timp ce vulcanizarea acestor elastomeri poate avea loc fără ingredienți, cu ajutorul  $\text{ZnO}$ . Elastomerii lichizi au masa moleculară  $2 \cdot 10^2 < \bar{M}_n < 15 \cdot 10^2$ . Densitatea cauciucurilor vinilpiridinice este cuprinsă între 0,92 și 0,98 g/cm<sup>3</sup>. Vălțarea, malaxarea, calandriarea și alte procedee de prelucrare a acestor elastomeri nu prezintă dificultăți sau particularități peste cel comun. Rezistența la tracțiune este între 23,7 și 33,1 MN/m<sup>2</sup>, având alungirea relativă de 616–650% și deformația permanentă la o asemenea încercare, de 21–22%. Prin astfel de parametri se înscriu în rândul elastomerilor cu o calitate specifică.

**Hydrogenarea cauciucurilor** este un procedeu prin care se conferă cauciucului natural și unor elastomeri sintetici rezistență ridicată la încălzire, la acțiunea oxigenului, ozonului și solvenților. Produsul hidrogenat, denumit și *hidrocauciuc*, are propriu lui fizico-mecanice dependente de adăugarea hidrogeno-

Plastifierea și întărirea lor se realizează frecvent cu ajutorul cauciucurilor polisulfidici, al copolimerilor stirenici cu acrilonitril etc. Cu ajutorul unor umpluturi minerale ca  $ZnO$ ,  $MgO$ ,  $FeO_2$ , vulcanizate se obține o pronunțată termostabilitate.

Se prelucerează tehnologic cu același mijloc sau instalată uzor de care se folosește curent în cazul cauciucului natural, al cauciucilor butadien-stirenici etc. Mai ușor se prelucerează elastomerii ce posedă temperatura de adhezie obținută la  $5^\circ C$ .

Prepararea amestecurilor se face prin vâltuire, malaxare și alte procedee care presupun anumite temperaturi de lucru (100-150°C). O altă metodă de amestecare a ingredientilor este o conuție importantă. Dacă viteza de răcire la  $145^\circ C$  este de circa o oră, iar la  $180^\circ C$  scade la 15 minute. Viteza de răcire este importantă pentru marea și durată scurtă conferă elastomerului o structură amestecată de cristalină și duritate și uzură favorabilă prelucrării. Vulcanizarea prin radiații ionizante duce la creșterea comparativă a vitezei de reticulare; viteza de formare a rețelei este mai mare decât în cazul cauciucului natural și al copolimerilor butadien-stirenici, natriu-butadienă etc.

Elastomerii cu această structură pot fi termovulcanizați, fără oxigen în 1-2 ore și la  $200^\circ C$ . Creșterea continuă a temperaturii de vulcanizare duce la temperaturi oase elasticitatea și un primăritate. Vulcanizarea prin iradiere mărește rezistența la tracțiune de 23-30 MN/m<sup>2</sup> și alungirea la rupere de circa 450% față de deformarea inițială. Vulcanizarea prin iradiere nu mărește elasticitatea celorlalte vulcanizate. Stabilitatea elastică față de oxidanți și acizi, în special derivatelor petrolului este remarcabilă în comparație cu benzol, toluen, acetonă, anilină, furfural, brom și alții.

După proprietățile lor dielectrice, acești elastomeri depășesc sensibil cauciucul natural sau copolimerii butadien-stirenici. Datorită proprietăților fizico-chimice și tehnologice își găsesc multiple aplicații în industria automobilistică, aeronautică, poligrafică, petrolieră, electrotehnică etc.

**2.1.5. Alți elastomeri sintetici, importanți prin aplicațiile decurgând din caracteristicile lor structurale și fizico-chimice** se impun preocupărilor curente fără sistematizări teoretice nete. Astfel, *cauciucul butilic* poate fi considerat ca avînd o identitate fizico-chimică și tehnologică comparabilă cu aceea a elastomerilor descriși sumar, mai înainte. În pofida denumirii improprii, butilcauciucul face parte din categoria copolimerilor izobutilenici cu mici cantități de butadienă, sau de izopren. Câteva procente de izopren (1-5%) adăugate izobutilenici în reacția de copolimerizare imprimă cauciucului butilic însușiri care explică importanța sa practică. Proprietatea sa primordială și anume, o remarcabilă impermeabilitate la gaze, îl face să depășească evident rolul deținut mai demult de cauciucul natural în industria camerelor cu aer și a pneurilor de automobil sau de avion. Anvelope fără camere de aer se fac din cauciuc butilic.

Macromolecula cauciucului butilic conține subunități izoprene adiționale în poziție 1,4, avînd o concentrație molară a legăturilor nesaturate doar de 0,6-3%. În condițiile copolimerizării cu anumiți agenți, la temperaturi cuprinse între  $-50^\circ$  și  $90^\circ C$ , au masa macromoleculară  $M = (2,5-3) \cdot 10^5$ , unu elastomerii produși industrial ating valori  $7 \cdot 10^5$ . Deși amorfi, cristalizează la alungiri relative de peste 500%.

Cauciucul butilic are densitatea  $0,92 \text{ g/cm}^3$  la  $27^\circ C$ , temperatura de vitrifiere de  $-69^\circ C$ , densitatea energiei de coeziune  $64,8 \text{ cal/cm}^3$ , căldura specifică  $1,94 \text{ kJ/kg} \cdot K$ , permisivitatea relativă 2,1-2,35. Avînd un coeficient ridicat



laterale le conferă rezistență la acțiunea diferitelor radiații ionizante, fiind astfel superiori altor cauciucuri sintetice. Nu sunt însă la fel de stabili în raport cu căldura, lumina, oxigenul sau ozonul, care le primumesc restrîngerii și deprecieri ale însușirilor fizico-mecanice. Împotriva degradării prin depozitare, sau a îmbătrînirii, se dovedește utilă incorporarea a 1-3% de substanțe stabilizatoare (poligard, neozon D, BLE 25). Îmbunătățirea proprietăților mecanice și a caracteristicilor de prelucrare tehnologică comportă incorporarea anumitor substanțe de întărire, sau chiar vulcanizarea. Copolimerizarea radicală a butadienului cu  $\alpha$ -metilstiren, în loc de stiren, conduce la obținerea cauciucului sintetic Carom (numele românesc). Are caracteristicile de cauciucuri sintetice GR-S, SKS, Buna S etc. cu cauciuc natural ating parametri fizico-mecanici și utilități de importanță industrială, îndeosebi în domeniul anvelopelor.

Elastomerii butadien-stirenici de joasă temperatură (polimerizați la 5°C) au proprietăți tehnologice superioare celor obținuți prin polimerizare la 50°C. Procentul ridicat de stiren afectează condițiile de prelucrabilitate, adată cu proprietățile tehnologice. Temperatura de vulcanizare a acestor elastomeri, cu sulf este cuprinsă în intervalul 143-180°C. Vulcanizarea cu peroxizi se face la 180-210°C. Vulcanizatele plastifiați cu negru de fum înțeleg în elasticitate rezistența la sfîșiere, termostabilitate, însușiri de termoforitate, rezistență la întindere, la flexionare, uzură etc. cauciucul natural vulcanizat. După proprietățile dielectrice, elastomerii butadien-stirenici sînt comparabili cu vulcanizatul de cauciucului natural; rezistivitatea lor de volum este de  $7 \cdot 10^{14}$  ohm-cm.

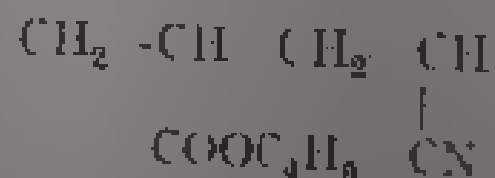
La un conținut de 8-10% stiren adăugat, acești elastomeri servesc la confecționarea unor articole, sau repere tehnice, rezistente la temperaturi joase.

Elastomerii butadien-stirenici pot sta și la baza materialelor folosite pentru rezistența și stabilitatea lor în raport cu acțiunea radiațiilor  $\gamma$ .

Aproximativ două treimi din producția mondială anuală, cifrată la mai multe milioane de tone, se consumă în industria automobilistică, fiind astfel cele mai răspîndite cauciucuri sintetice.

**2.1.3. Cauciucurile acrilice** se adaugă elastomerilor, descriși mai înainte ca produși de copolimerizare a esterilor acrilici cu diferiți monomeri vinilici. Caracteristicile fizico-structurale ale celor mai interesați dintre aceștia, copolimerii butilacrilatului cu acrilonitrilul, sînt, pe scurt, următoarele:

- au structura amorfă caracterizată de macromolecule liniare cu molecula de bază



- masa moleculară medie numerică,  $7 \cdot 10^5$  -  $M_n \sim 1,7 \cdot 10^6$ ;

- densitatea, 1,02 <  $\rho$  < 1,05,

- temperatura de vitrifiere  $T_g$ , pînă la -35°C;

- căldura specifică cuprinsă între 1,88 și 1,93 kJ/kg·K.

Cauciucurile acrilice și conservă proprietățile atât la întuneric cît și la lumină, chiar și fără stabilizatori. Se plastifiază și se prelucerează fără dificultate, deși nu au uoșebite proprietăți tehnologice sau o elasticitate remarcabilă. Vulcanizat adecvat, aceste cauciucuri rezistă bine la acțiunea unor solvenți, uleiuri etc., servind la confecționarea de repere de etanșare, curele de transmisie, benzi de transport, căptușeli de cisterne și rezervoare petroliere, obiecte



Cauciucul butadienic, polymerizat catalitic cu litia organică, are în macrolanț 32—52% configurație 1,4-*cis*, 42—58% configurație 1,4-*trans* și 8—15% de tip 1,2.

Indicele polimolecularității  $\langle M_w \rangle / \langle M_n \rangle$  atinge valoarea 7,3 pentru cauciucul obținut cu nichel și 8,7 pentru cel obținut cu cobalt. Densitatea acestor cauciucuri este cuprinsă între 0,90 și 0,92. Masa moleculară medie numerică  $\langle M_n \rangle$  variază în funcție de natura catalizatorului între  $7 \cdot 10^4$  și  $2,8 \cdot 10^5$ .

Elasticitatea macrolanțurilor de cauciuc butadienic este aproape la fel de mare ca și aceea a cauciucului natural. Valorile coeziunii moleculare în cauciucurile butadienice stereoregulate sînt mai mici decît cele corespunzătoare cauciucului natural, sau altor cauciucuri. Creșterea conținutului de verigi 1,2 în macromolecula de cauciuc butadienic duce la creșterea coeziunii moleculare.

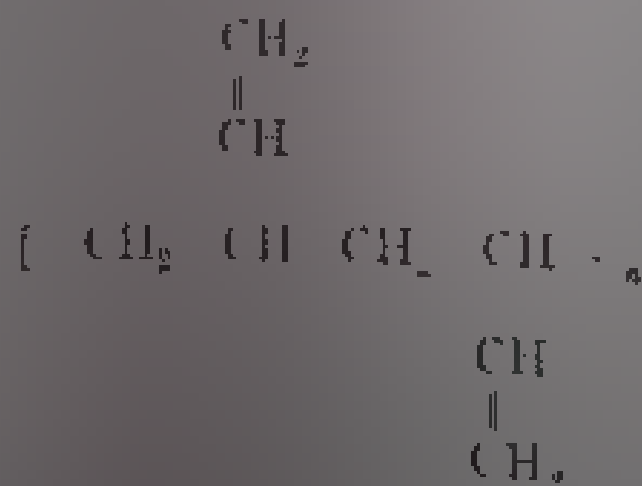
Cauciucul butadienic cu lanțuri avînd mai mult de 80% verigi 1,4-*cis* cristalizează atunci cînd este răcit. Reducerea conținutului în verigi cu configurație *cis*, mîșcarea masei moleculare și vulcanizarea conduc la coborîrea vitezei și gradului cristalizării cauciucurilor butadienice.

Sub acțiunea radiației  $\gamma$ , a luminii ultraviolete sau a diferiților agenți chimici etc., cauciucurile butadienice stereoregulate manifestă izomerism *cis-trans*.

Polimerizarea în emulsie a butadienei în prezența persulfatilor, sau a apei oxigenate, duce la obținerea de lanțuri mai puțin ramificate decît în cazul polimerizării în prezența sodiului.

Sub influența catalizatorilor redox, polimerizarea în emulsie a butadienei dă naștere încă un elastomer, numit *cauciuc PB* (de pînă acum se aștepta la stabilizarea cauciucurilor de tip Buna, sau al celor de clorbutadienă, denumite *sorprene* (U.R.S.S.), *neopren* (S.U.A.) etc. Descoperirea catalizei stereospecifice a permis, așadar, realizarea unor elastomeri de sinteză similari cauciucului natural, concurat direct de polibutadiena *cis*-1,4.

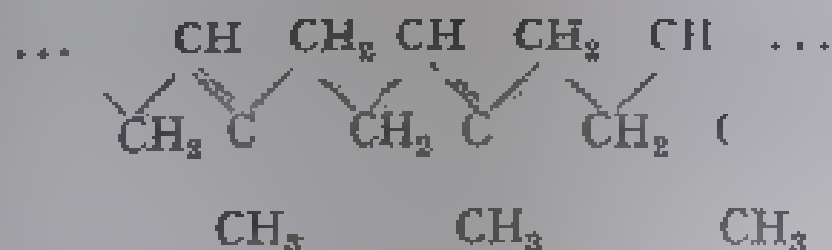
Un elastomer sînt și *polibutadiena* 1,2-izotactică și 1,2-sindiotactică. Prima, cu structura izotactică, poate cristaliza pînă la un grad de cristalinitate de 45%, avînd densitatea de 0,96 g/cm<sup>3</sup>, se topește la 120—126°C. Polibutadiena 1,2-sindiotactică are macromolecule cu configurație în zigzag.



Spre deosebire de polibutadiena izotactică, cu configurație macromoleculară elcoidală se topește la 154—156°C, avînd un grad de cristalinitate de maxim 75%.

Cauciucul polibutadienic este supus vulcanizării sau plastificării, căpătînd astfel ca și prin amestec cu cauciuc natural sau/și copolimeri butadien-stiren naște proprietăți mecanice și de prelucrare sensibil îmbunătățite. Totuși, alegerea și încorporarea diferiților parteneri, umpluturi, ingrediente etc., se soldează doar cu ameliorări parțiale ale caracteristicilor de rezistență și de stabilitate, ca urmare a indicelui ridicat de polimolecularitate, a coeziunii moleculare reduse etc.

cu atomi de carbon dispuși în același plan se obține răcind lent gutta-percha încălzită la 70°C. În forma  $\beta$  se adoptă un mod de neoplanar al dispoziției atomilor de carbon:



Această formă, obținută prin răcire rapidă, are o perioadă de 4,8 Å.

Astăzi gutta-percha, ca și balata provin din latexul unor plante, cunoscute (Sapotacee), fiind dure la temperatura ordinară; la peste 50°C devin elastice, topindu-se spre 130°C. Sunt întrebuințate ca materiale termoplastice, având și remarcabile calități electrozolante. Au apărut în tehnica marinelor submarine, în confecționarea curelelor de transmisie, a unor adezivi etc. Devin friabile, sau autocadezive, și acțiunea asupra aluminului prin vulcanizare cu sulf, își pierde calitățile mecanice, interesante practic. Adăugarea de ceruri și antioxidanți le încetinește îmbătrânirea.

Sunt cunoscute și clasificate internționalmente 3 tipuri de macromoleculare naturale, având masa moleculară  $M$  cuprinsă între  $10^4$  și  $10^6$ . În funcție de temperatură de la 0 la 60°C macromoleculă care se comportă ca un elastomer au parametrul flexibilității termodinamice de echilibru egal cu 1,71; acest parametru se definește în termenii coordonatelor statistice create de raportul  $\langle r^2 \rangle^{1/2} / \langle r_0^2 \rangle^{1/2}$ , când se ține seama de distanțele medii pătratice dintre capetele macrocatenelor perturbate și neperturbate. Distanța neperturbată  $\langle r_0^2 \rangle^{1/2}$  corespunde macrolanțului cu joncțiuni ale subunităților, complet libere (modelul macrolanțului ideal).

Marile caracteristice, definițiile și interconexiunile lor logice care sunt din literatura fundamentală de polimeri, sunt, de regulă, prezente în conținutul cartii presupun că primordiale. În acest context se impun, ca termenele structurale și conceptele implicând definiții și termeni adecvați preocupărilor imediate.

Mulțimea și diversitatea modelelor analogice, ca și similitudinea intuitivă în caracterizarea și descrierea fizico-chimică a compuşilor macromoleculari subsamăază, adesea, definiții și terminologii discutabile, mai ales formal decât științifice. Scopul și unghiul examinării unui concept nu prezintă relația și nici nu o înalță prin termenii și denumirile proprii contextului.

Macromolecula, molecula polimerică, lanțul molecular, catena principală, macrolanțul etc. sunt denumiri sinonime, care redau esențial semnificația sau genul proximal, unanim recunoscute pentru una și aceeași entitate de bază, proprie, pînă la alte specificări tuturor sistemelor polimerice. Molecula ordinară, micromolecula, molecula de bază, unitatea monomerică etc. denumesc, de regulă, entitatea de bază a macromoleculii.

În fizico-chimia polimerilor, în general, și a elastomerilor, în particular, terminologia atentă diferitelor structuri și procese intrinseci este afectată uneori de adaptarea, sau chiar de adaptarea neslectivă, a unor termeni și denumiri care produc confuzie. În lipsa denumirilor adecvate, sau în cazul folosirii unor termeni consacrați internațional, de neînlocuit fidel și elegant cu sinonimi autohtoni, contextul relațiilor comportă elemente edifiatoare. În acest sens se impun și distincțiile presupuse de semnificațiile circumstanțiale ale unor reprezentări și termeni, cum sînt, de exemplu, conformer, rotamer, izomerism *cis-trans* și D-L, stereospecific, stereoreglare, tacticitate, cristalin-

## Capitolul II

### STRUCTURA ELASTOMERILOR

#### 2.1 Structuri reprezentative, modele și caracteristici [1—3]

Structura elastomerilor, ca polimeri capabili de stare înalt elastică, are la bază configurația macromoleculară de lanț flexibil. În stare naturală, cauciucul prezintă o structură amorfă, care poate deveni cristalină la aplicarea unor solicitări mecanice de alungire. Cauciucul natural, găsit în latexul plantelor cauciucifere în proporție de 30—40%, alături de 2—3% proteină, 1—2% acizi grași, 1% glucide și 0,3—0,7% săruri minerale, are o structură de microglobule cu diametrul de circa 3  $\mu$ m. În stare parțial nevulcanizată, cauciucul se prezintă ca o masă translucidă, incoloră sau galbenă, fiind rău conductor de căldură și de electricitate, are densitatea 0,92.

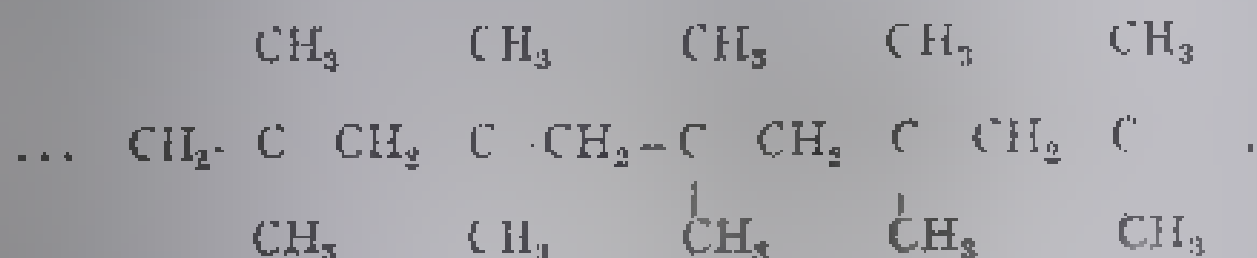
La temperaturi sub 4°C este dur și casant, devine plastic la 30°C, începe să curgă la peste 40°C. Prin vulcanizare domeniul de elasticitate se extinde sensibil, pierzându-și autoadezivitatea.

Structura macrolanțului, configurația acestuia ca și succesiunea unităților monomere sau motifelor constitutive devin secundare în raport cu flexibilitatea lanțului molecular, considerată aici ca criteriu de împărțire a polimerilor în plastici și elastomeri. Spre deosebire de polimerii plastici, elastomerii au structură din lanțuri foarte flexibile. Împărțirea după acest criteriu este arbitrară dacă se are în vedere influența puternică exercitată de temperatura asupra stării fizice a polimerilor. Este știut că unele materiale plastice, ca de exemplu, polistirenul, sau policlorura de vinil, pot manifesta însușiri de elastomer prin încălzire, în timp ce elastomerii se comportă ca polimerii plastici la temperaturi relativ joase. Arbitrarul unei asemenea împărțiri este și mai evident în cazul acelor polimeri care la temperatura camerei sînt plastici în stare cristalină și elastomeri în stare amorfă.

Analiza structurală a diferitelor tipuri de materiale elastomere, în condiții normale și comparabile, ilustrează și situează prioritar preocupările și rezultatele privind configurațiile lanțurilor polizoprenice ale cauciucului natural. De altfel, cauciucul se numără, alături de celuloză și de proteinele fibroase ale mătăsii și lînii, printre primele substanțe naturale care au făcut obiectul de studiu al chimiei macromoleculare. Cercetările vizînd stabilirea constituției și configurației acestor hidrocarburi polietilenice stau și ele prin rezultatele obținute la baza chimiei macromoleculare de sinteză.

Caracterizarea fizico-structurală a oricărui elastomer, ca sistem macromolecular, include reprezentări și referiri reunind aspecte de constituție, configurație și conformație proprii moleculei polimerice. De regulă, prin constituția sau caracterele structural-constitutive ale unei macromolecule se înțelege: tipul și aranjamentul atomilor, grupelor atomice și substituenților în lanț, precum și succesiunea unităților monomere, particularitățile ramificării și masa moleculară. Configurația conservă legăturile chimice și redă dispozi-

sau polipropilenei din etilenă, respectiv, propilenă, chiar obținerea polizobutilenei, aptă prin prelucrări de remarcabile însușiri elastice, nu trebuie văzută doar la nărușul substituirii a doi atomi de hidrogen din formula etilenei cu două grupări metilice ( $\text{CH}_3$ ), pentru a obține izobutilena. Polizobutilena, ca și polizoprenul, sau polibutadiena se înscrie cu formula ei ramificată, în clasa elastomerilor:



Valorificarea superioară a hidrocarburilor comportă producții chimice și ingeniozitate, adesea voalate de simplitatea transcrierii reacției de polimerizare. Inserarea atomilor de sulf în catena principală ca în cazul cauciucului sintetic, numit *tiocol*



trebuie înțelesă și privită astfel decât reticularea sau vulcanizarea prin punți de sulf transversale (*cross-links*). Cuprinderea atomilor de sulf în lanțul principal, ca în cazul tiocolului, face parte dintr-o reacție chimică, deosebită de procedeul prin care se obține cauciuc vulcanizat cu 3–8% sulf, sau ebonită, încorporând peste 30% sulf.

Succesiunea simplă sau compusă, regulată sau întâmplătoare a moleculelor de bază generează importante caractere de unipolimer sau de heteropolimer, ramificarea catenei principale, reticularea, variabile ca densitate și ordonabilitate, pot fi, de asemenea, cauze ale unor însușiri fizico-mecanice deosebite, ale compuşilor macromoleculari de tip elastomer. Procesele de formare și modificare ale macromoleculelor nu pot fi înțelese și dirijate fără cunoașterea riguroasă a naturii legăturilor chimice covalente (homopolare) și electrovalente (ionice), a rolului activ al radicalilor liberi sau al inițiatorilor polari. Reacțiile de formare a unor noi legături între atomi sau între molecule, identice ori diferite, fie că au caracter de condensare intramoleculară sau intermoleculară, fie că stau la baza rețelii tridimensionale, au fost și ele permanent în atenția specialiștilor. Cauciucurile vulcanizate sînt în acest sens polimeri macroreticulari cu catenă încrucișată, în timp ce polimerii anorganici cicloreticulari, cu apreciată elasticitate și termostabilitate, au calități ce decurg din macroreticularea lor spațială. Legăturile de valență primară sau cele de valență secundară, coexistente în structura chimică liniară sau spațială, pot fi evaluate odată cu energiile de valență corespunzătoare, se știe, de exemplu, că ruperea legăturii existente între atomul de carbon și cel de sulf din cauciucul vulcanizat necesită energii clasice estimabile la 66 000–68 000 cal/mol. Energia de coeziune joacă un rol aparte în formarea macromoleculei, ca proces activ; moleculele ordinare sînt caracterizate de energii de coeziune cuprinse între  $10^3$  și  $10^4$  cal/mol. Legarea moleculelor în procesul de polimerizare, care înseamnă și o reorganizare fundamentală a acestora, presupune bilanțuri energetice dependente de natura monomerului, temperatura și presiunea de reacție, o serie de ingrediente, agenți etc. Energia totală a unei macromolecule nu poate fi considerată ca fiind proporțională cu numărul  $x$  al merilor adionați, dat fiind că aportul energetic al acestora descrește cu creșterea gradului de polimerizare. Există totuși un grad  $x$  optim pentru o macromoleculă și condițiile genezei ei, după cum se constată că creșterea

monopolul tropical al cauciucului natural, tot așa cum locul unor materii prime clasice fusese luat mai înainte de o serie de materiale artificiale sau de sinteză (indigo, camfor, bumbac, mătase).

### 1.3. Date preliminare în sinteza cauciucului

Multă vreme, cauciucul a constituit pentru chimiști un subiect interesant din cauza caracteristicilor sale constitutive structurale și a remarcabilelor însușiri fizico-mecanice. Primele încercări de caracterizare chimică datează din anii 1761 și 1768 datorită se francezului *Maëquer*. Pe la jumătatea secolului al XIX-lea compoziția cauciucului era încă îndoielnică, fiind după vagi considerații o hidrocarbură. *Goode* a publicat în anul 1858 un tratat despre cauciuc, în care a volatilizat și a condensat cauciucul la 100°C, demonstrând astfel că una din cele de circa 50% din greutatea sa poate avea cauciucul.

Căutările a primelor analize realizate în anul 1860 au afirmat că în alcătuirea cauciucului intră izoprenul  $C_5H_8$ . În schimb s-a clarificat și clarificarea unor probleme privind compoziția chimică și structura moleculară a cauciucului a avut un merit deosebit fizicianul și chimistul englez *Michael Faraday* (1791-1867). Prin metoda distilării cuscute *Faraday* a izolat cauciucul și a hidrogenat în hidrocarbură lichidă, fiind în măsură să demonstreze fracturii legate după încălzirea cauciucului în vas închis. Rezultatelor sale li s-a adăugat și cele obținute de chimistul francez *G. Bouchardat*, care confirmă rolul de monomer al izoprenului. Astfel, începe să se clarifice caracterul polimeric al cauciucului mai ales de când în anul 1900, *Weller* îi atribuie o constituție în lanțuri lungi, de tipul:  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{H}$ . Formula aceasta comportă pre-

$\text{CH}_3$   $\text{CH}_3$   
cizarea numerului 1, sau 2, de motive ori mereu care se repetă în lanț, încă nu se știa dacă unitățile izoprene agăte chimice sînt în șir, sau dispuse în inel, în spirală etc. Reconstituirea formulei structurale a cauciucului incluziv găsirea gradului de polimerizare a izoprenului constituiau obstacole mari pentru analiza chimică premergătoare sintezei cauciucului.

Prima etapă a elaborării cauciucului sintetic, când sinteza izoprenului nu intra în discuție, a fost de fapt resintetizarea în laborator a componentelor cauciucului natural. Atît chimistul rus *Kondakov*, cît și *Bouchardat* au folosit ca material inițial izoprenul, realizînd doar un cauciuc natural „sintetic”. Cercetătorii au învins dificultățile temporare, căutînd monomeri asemănători ca formulă chimică izoprenului, ușor de sintetizat și astfel s-a intrat în etapa obținerii unor polimeri, cu însușiri de cauciuc. În ajutorul sintezei au venit *Svedberg* cu centruga sa celebră din Upsala, *Staudinger* și colaboratorii săi care, prin măsurători de viscozitate ale unor soluții diluate de cauciuc, au reușit să convingă că însușirile fizice ale cauciucului decurg esențial din înșiruirea în lanțuri lungi a moleculelor izoprene, din caracterul macromolecular al acestora. Experimente rafinate au dovedit că macromolecula cauciucului natural poate fi caracterizată de un grad de polimerizare cuprins între  $0,1 \cdot 10^5$  și  $1,4 \cdot 10^5$ . Constatările privind polimerizarea, ca și vulcanizarea cauciucului nu erau întotdeauna însoțite și de explicații plauzibile. Existau însă suficiente stimulente care să conducă la



caer lăcrășele din rețeaua organică și anorganică, în aerba luptă a monopolurilor țesături și sfeclei de zahăr, ca în războiul natural și sintetic, mătasei și celofibrei etc. Ominino a beneficiază tot mai mult de biotehnologia producerea materilor organice pe cale sintetică.

Acumularea și sistematizarea informației științifice, puse la baza tehnologicilor moderne, s-au dovedit extrem de eficiente pentru dezvoltarea multor domenii de activitate tehnica și industrială — chimia de sinteză. Producerea și utilizarea polimerilor sintetici influențează prosper viața economică și piața mondială de consum caracteristică marilor decenii. Totuși, istoria materialelor macromoleculare — a polimerilor naturali are obârși și semniificații mult mai îndepărtate, care se cunosc din arta plastică presupusă de formarea sau modelarea argilei, aluatelor amătătoare. Însușirile plastice ale unor materiale ceramice, ale rășinilor naturale, ale unor anesteziuri asfaltice sau bituminoase argumentează imposibilitatea frumuseții și durabilitatea altor umitoare, covorași de caldare, etc. Multe și interesante lucrări de artă, sculpturi, construcții civile etc. ar fi fost de neconceput fără calitățile plastice inerente stărilor de tărâș sau de mătășare salubordonale procesului de creație. Particularități fizico-chimice de prelucrare și formare convenabile a unor anesteziuri hidrogeno-saturate, proginale, sau ale unor hantă și materiale de umplutură de natură tărâșoasă au permis popoarelor străvechi să realizeze construcții deosebite, pavaje, canalizări, mozaicuri de a dreptul uluitoare. Se știe că la babilonii foloseau bitumul ca masă plastică la lucrările de racordare, etanșare a conductelor ceramice pentru canalizare, asigurând etanșarea și omogenizarea fobă și omogene materiale naturale cu însușiri plastice.

Istoria producției de bunuri materiale nu a mai avut produse și articole de imediată folosire care să exerce asupra omului o atracție mai mare decât aceea a obiectelor confecționate din materiale polimerice. Funcționalitatea, durabilitatea aspectul și costul lor consumului actual al obiectelor din materiale polimerice extrem de diversificate și masiv.

Criteriile de utilitate funcțională fundamentează o largă gamă de produse care revoluționează științific și tehnic dezvoltarea unor importante domenii — tehnologia mecanică, biotehnologia, electromecanica, medicina, biologia, agricultura, industria țesăturilor și a fibrelor chimice, a țesăturilor sintetice, a cauciucului, stărilor ceramice etc. Corectarea chimică fizică și tehnologia inginerescă asigură dezvoltarea imptuoasă a diferitelor ramuri de producție și aplicabilitate ale materialelor polimerice.

La baza acestei dezvoltări se află o serie de resurse naturale epuizabile cum sînt petrolul, cărbunele sau gazele naturale, din fericire, substituibile prin inteligența creatoare a omului. Colectivul de cercetare modernă și rezultatele de seamă ale acestora se înscriu pe linia ascendentă a unor descoperiri epocale care includ la loc de frunte și succes biotehnico-chimic veacului trecut. În acest sens, pot fi remarcate sinteza acidului oxalic (F. Wöhler, 1824) a ureei (F. Wöhler, 1828), a unor zaharuri (Butlerov), sau a unor compusi grași (Berthelot), care au constituit evenimente istorice pentru producția materială.

În a doua jumătate a secolului trecut capătă contur teoria structurii chimice. Elucidarea unor mecanisme cinetico-structurale favorizează printre altele și chimia macromoleculară, producerea primilor polimeri sintetici. Celuloza, celulozidul și o serie de materiale plastice celulozice au ca și cauză istoria lor, plecînd de la observația, ca și în alte cazuri, că între găsirea materiei prime pe de o parte și obținerea în laborator sau producerea industrială a unui polimer, pe de altă parte, se aștern perioade lungi de timp.

$\alpha$	unghiul conului din reometrele de tip con-placă	$\mu_1^0$	potențial chimic al solventului pur
$\alpha$	coeficientul de temperatură al tensiunii	$\Delta\mu_1$	variația potențialului chimic a solventului
$\beta$	compresibilitate	$\mu_2$	potențialul chimic al polimerului dizolvat
$\beta$	configurație cicoidală	$\mu_2^0$	potențialul chimic al polimerului pur
$\gamma$	deformație (relativă)	$\Delta\mu_2$	variația potențialului chimic al polimerului dizolvat față de cel al polimerului pur
$\gamma$	parametru de rotamerizare	$\nu$	viscozitate cinematică
$\gamma_r$	deformație de revenire	$\nu$	număr de lanțuri în rețea
$\dot{\gamma}$	viteza deformației	$\nu_1$	mobilitate moleculară
$\gamma_{r,p}$	viteza reală a deformației de forfecare	$\Pi$	presiunea osmotică
$\gamma_p$	viteza forfecării (alunecării) lângă perete	$\pi$	legătură dublă
$\gamma^0$	deformația periodică	$\rho$	densitate
$\delta$	deplasare, distanță, deformare	$\rho_s$	densitate corespunzătoare temperaturii $T_g$ din ecuația WLF
$\delta_{ij}$	tensorul deformație	$\sigma$	legătură simplă
$\delta_p$	deformare de forfecare	$\sigma$	coeficient Poisson
$\epsilon$	energie de interacțiune	$\Theta$	temperatura Flory
$\epsilon$	parametru de rotamerizare	$\theta$	unghi de valență
$\epsilon_{long}$	alungire absolută	$\theta$	unghi de difuzie
$\epsilon_{lat}$	contracție laterală	$\tau$	tensiune
$\eta$	coeficient de viscozitate	$\tau_0$	tensiune de forfecare
$\eta_{in}$	viscozitate newtoniană imitală	$\tau_0$	limată de surgere
$\eta_{min}$	viscozitate newtoniană minimă	$\tau_i$	tensori principali
$\eta^{(a)}$	viscozitate la întindere	$\tau_{kl}$	tensorul tensiune
$\eta_r$	viscozitate relativă	$\tau^0$	tensiune sinusoidală
$\eta_{sp}$	viscozitate specifică	$\tau_{r,p}$	tensiune reală de alunecare lângă perete
$\eta_{red}$	viscozitate redusă	$\Phi$	funcțională
$[\eta]$	viscozitate intrinsecă	$\Phi$	constantă lui Flory
$\eta_{inh}$	viscozitate inerentă	$\varphi$	unghi de forfecare
$\tau_p$	viscozitatea temperaturii de referință $T_g$ din ecuația WLF	$\varphi$	unghi de defaza
$\lambda$	constanta Lamé	$\varphi$	unghiul rotației interne
$\lambda$	raport de extensie	$\Omega$	numărul conformațiilor aferente unei stări date
$\mu$	constanta Lamé	$\omega$	viteză unghiulară, pulsație
$\mu_1$	potențial chimic al solventului în soluție		



# LISTA DE SIMBOLURI

$A, A'$	atomi în lanț polimer	$\Delta U$	variația energiei de contact
$A$	aria secțiunii transversale a unei probe	$F$	energie liberă, forță elastică
$A_i (i = 1, 2, \dots)$	coeficienți de aria	$F_c$	forță de forfecare
$A_{ij}, A_{ji}$	constante elastice	$\Delta F_a$	variația energiei libere de amestec
$a$	constantă în ecuația Mark-Kuhn-Houwink	$\mathcal{F}(t)$	funcție de flux
$a$	$a = \pi \cdot \Delta U(1,2)$	$f_a$	tensiune de alungire
$a_0$	aria secțiunii transversale a unei probe	$f_c$	tensiune de forfecare
$a$	axă cristalografică	$f_{xy}$	modul de forfecare
$a_{ijk}$	coeficienți de material	$G^+$	forme gauche
$a_i$	activitatea solventului	$G(t_r)$	spectral timpilor de relaxare (spectrul lui Maxwell)
$a_T$	variabilă redusă	$g$	acceleerația gravitației, factor Flory
$B$	modul volumic de compresibilitate	$\langle H \rangle$	denivelare hidrostatică medie
$b$	axă cristalografică	$\langle h^2 \rangle$	distanța pătratică medie a macro- lanțului
$b^2$	constantă de macrolanț	$J$	$\sqrt{-1}$
$b$	$b = \frac{\pi \cdot \Delta \tilde{S}^*(1,2)}{k}$	$J$	complanță
		$J^*$	complanță complexă
		$\mathcal{J}, \mathcal{J}'$	spectral timpilor de întîrziere (spectrul lui Voigt)
$C_m$	centrul de masă	$K$	complanță la alungire
$c$	concentrație	$K$	constantă în ecuația Mark-Kuhn-Houwink
$c$	axă cristalografică	$k$	constantă Boltzmann; parametru de dezordine
$c_p$	coeficient de pontaj	$k'$	constantă lui Huggins
$C_i$	coeficient de împachetare	$L$	lungimea de contur a unui macro- lanț
$C_n, C_\infty$	raport caracteristic	$L$	lungimea unui tub capilar
$D$	modul de torsune	$I$	funcția Langevin
$d, d_i$	distanțe, interstiiți, lungimea legă- turilor	$L_K$	lucrul (potențial) elastic
$d_r$	densitate de rețiculare	$\mathcal{L}$	lucrul deformaant
$E$	energie internă	$L_m$	lucrul mecanic
$E_a$	energie de activare	$L_v$	lucrul deformației elastomerului gonflat pe unitatea de volum
$E(\varphi)$	potențial de rotație	$l_0$	lungime inițială
$E(\varphi)$	energie potențială de rotație	$l_x$	proiecția lungimii $l$ pe axa $x$
$E(1,1), E(2,2), E(1,2)$	energie de contact între entitățile unui sistem binar	$l$	lungimea corelată a vectorilor $\vec{r}_i$
$E_0$	barieră de potențial	$\Delta l$	alungire absolută
$E_2$	energie potențială	$M$	masă moleculară
$E\{1\}$	energie conformațională		
$E$	modul de elasticitate		

4.2.2. Efectele reticulării . . . . .	104
4.3. Proprietățile de rețea ale elastomerilor . . . . .	108
4.3.1. Aproximații și precizări în teoria rețelei . . . . .	110
4.4. Abordarea termodinamică a înaltei elasticității . . . . .	112
4.4.1. Caracteristicile energetice și entropice ale deformăției înalt elastice . . . . .	115
4.4.2. Inversia termoclastică . . . . .	117
4.4.3. Entropia unui lanț . . . . .	117
4.4.4. Caracterul entropic al potențialului elastic . . . . .	118
<b>Capitolul V</b>	
Experiențe semnificative în fizica elastomerilor . . . . .	124
5.1. Verificarea experimentală a teoriei zării unor fenomene . . . . .	124
5.1.1. Efectul Gough-Joule . . . . .	124
5.1.2. Temperatura ca reper și criteriu experimental . . . . .	127
5.2. Metode termomecanice . . . . .	128
5.2.1. Alte metode și procedee aplicate în studiul elastomerilor . . . . .	130
5.2.2. Diverse observații și concluzii experimentale . . . . .	131
<b>Bibliografie</b> . . . . .	131

## PARTEA A DOUA REOLOGIE MACROMOLECULARĂ

Obiectul reologiei . . . . .	135
------------------------------	-----

### Capitolul VI

Teoria fenomenologică a comportării mecanice proprii sistemelor macromoleculare . . . . .	139
---	-----

6.1. Proprietăți mecanice specifice polimerilor . . . . .	139
6.2. Geometria deformărilor și a tensiunilor . . . . .	140
6.2.1. Caracterul izotrop al deformăției unui polimer amorf . . . . .	140
6.2.1.1. Alungirea simplă . . . . .	140
6.2.1.2. Forfecarea simplă . . . . .	141
6.2.1.3. Compresiunea uniformă . . . . .	142
6.2.1.4. Corelarea caracteristicilor elastice ale corpurilor izotrope . . . . .	142
6.2.2. Geometria tensiunilor . . . . .	143

6.2.2.1. Starea de tensiune a unei arii elementare . . . . .	143
6.2.2.2. Starea de tensiune a unui volum elementar . . . . .	144
6.2.3. Geometria micilor deformări . . . . .	145
6.3. Comportări reologice simple . . . . .	147
6.3.1. Elemente de teoria elasticității . . . . .	147
6.3.1.1. Solid hookean . . . . .	147
6.3.1.2. Relații între tensiune și deformare într-un corp elastic ideal. Cazul tensiunilor omogene . . . . .	148
6.3.1.3. Caracterizarea deformării din punct de vedere energetic . . . . .	149
6.3.1.4. Reprezentarea proprietăților elastice ale corpurilor izotrope . . . . .	150
6.3.1.5. Cazul tensiunilor neomogene . . . . .	151
6.3.2. Elemente de hidrodinamica fluidelor newtoniene . . . . .	153
6.3.2.1. Fluid newtonian . . . . .	153
6.3.2.2. Relații între tensiune și gradientul vitezei într-un lichid newtonian. Cazul tensiunilor de forfecare omogene . . . . .	154
6.3.2.3. Cazul tensiunilor neomogene. Ecuațiile diferențiale fundamentale ale curgerii viscoase . . . . .	155
6.4. Alte forme de manifestare reologică . . . . .	157
6.4.1. Fluide nnewtoniene . . . . .	157
6.4.2. Tixotropie . . . . .	160
6.4.3. Comportarea viscoelastică . . . . .	162
<b>Capitolul VII</b>	
Teoria moleculară a curgerii viscoase . . . . .	167
7.1. Caracterele generale ale stării lichide . . . . .	167
7.2. Teorii referitoare la structura și la viscozitatea lichidelor . . . . .	168
7.2.1. Difuzia moleculară în lichide . . . . .	169
7.2.2. Viscozitatea lichidelor . . . . .	170
7.3. Teoria termodinamic-statistică a soluțiilor polimerice diluate . . . . .	172

rietății științifice a sursei bibliografice folosite. În acest sens trebuie admisă denumirea de verigă elementară pentru molecula de bază, sau unitatea monomeră, dacă se substituie catenei principale, în referirile curente, termenul de lanț macromolecular sau macrolanț. Este, de asemenea, corect și recomandabil să distingem între diferitele stări și comportări locale ale uneia și aceleiași entități structurale, care participă la o tranziție conformațională sau la rotația internă, sub denumirea uzuală de conformer, sau respectiv, rotamer. După Hans-Georg Elias (*Macromolecules*, vol. 1, *Structure and Properties*, Plenum Press, 1977), moleculele cu conformații nesuperpozabile sînt numite conformeri, rotameri sau izomeri conformaționali.

Diversificarea terminologiei specifice în fizica elastomerilor decurge din criterii constitutiv-structurale, configuraționale, conformaționale, cărora li se adaugă altele, după polimolecularitate, masă moleculară, grad de polimerizare, reticulare etc. Orice index dintr-un tratat cu profil de polimeri cuprinde termeni ilustrînd aceeași mărime, dată fiind echivalența lor unanim recunoscută; astfel, în loc de unitate monomeră se poate spune mer sau de bază.

Legăturile și interacțiunile proprii macrolanțurilor flexibile din sistemele elastomere presupun și ele, în sensul unor considerațiuni probabilist statistice și termodinamice, o serie de reprezentări fenomenologice și noțiuni definitorii specifice. Statistica conformațională favorizează teoretizările fenomenologice susceptibile de confirmări practice integratoare pentru dezvoltarea și consolidarea domeniului fizicii elastomerilor. În limita spațiului afectat, autorii vizează o tratare tematică unitară, evident neexhaustivă.

În partea intitulată *Reologie* sînt tratate problemele de bază ale comportării viscoelastice și ale reometriei sistemelor macromoleculare. Autorii acordă precădere teoriei moleculare a curgerii vîscoase, reliefînd aproximările unor stări și comportări particulare. Sînt relevate proprietățile mecanice implicate primordial în reometria compușilor macromoleculari. Geometria deformărilor și a tensiunilor asigură suportul matematic adecvat comportării reologice simple și cîtorva interdependențe fizico-structurale proprii unor fenomenologii reologice complexe. Proprietățile reologice sînt și ele corelate în condițiile studiului viscozimetriei al soluțiilor de polimeri. Evidențînd caracterul și importanța procedeelelor și metodelor viscozimetrice, în limitele curgerii polimerilor în stare topită, sînt examinate în același context teoretic și experimental unele caracteristici reonomice, semnificative tehnologic.

Cadrul și programa analitică a fiecăreia din cele două părți, ca și interferența acestora cu disciplinele de profil din aria specializării în fizica polimerilor impun autorilor considerente și restricții menite să preîntîmpine abordările paralele. În pofida inconvenientelor de elaborare sistematică și de relatare cît mai eficientă în conținut și exprimare, autorii îndrăznesc să spere că munca lor pentru publicarea volumului de față slujește bibliografia de profil autohtonă.

Autori



Physics of Elastomers. Rheology.

Physique des Élastomères. Rhéologie.

Физика эластомеров. Реология.

*Redactor: Elena Negulescu  
Tehnoredactor: Violeta Ghiță  
Grafician: Marian Vasile*

---

*Plan editură Nr. 5755.*

*Coli de tipar 15.*

*Bun de tipar 16.04.81.*

---



c. 855 I. P. „Informația”  
str. Brezeland nr. 23-25,  
București

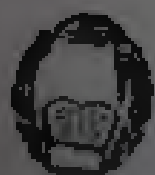
MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

*Prof. dr.* ION C. PETREA



*Lector. dr.* LIVIA MARIA IONESCU

# fizica elastomerilor reologie



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ  
București